

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra elektroenergetiky

Vodíkové technologie v laboratorním provozu
Hydrogen Technologies Operation in the Laboratory

2013

Martin Františák

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra elektroenergetiky

Zadání bakalářské práce

Student: **Martin Františák**
Studijní program: B2649 Elektrotechnika
Studijní obor: 3907R001 Elektroenergetika
Téma: **Vodíkové technologie v laboratorním provozu**
Hydrogen Technologies Operation in the Laboratory

Zásady pro vypracování:

1. Vodík - vlastnosti, metody výroby, možnosti využití
2. Laboratorní výroba vodíku elektrolýzou vody
3. Využití vodíku v palivových článcích k výrobě elektrické energie
4. Energetická bilance výroby vodíku a jeho následné spotřeby v palivových článcích

Seznam doporučené odborné literatury:


1. Tuček, V., Dvořáková, L., Hanzal, J.: Vodík, Česká asociace technických plynů, Praha, 2004.
2. Rattay, M.: Využití plynů bohatých na vodík pro palivové články, Bakalářská práce, Ostrava, 2010.
3. Bičáková, O: Možnosti výroby vodíku biologickými procesy, časopis Paliva, 2010.
4. Srinivasan, S.: Fuel cells : from fundamentals to applications, New York, 2006.
5. Sokanský, K.: Palivové články v energetice, Ostrava, 2007
6. Mrozek, D.: Návrh komplexního řešení palivového hospodářství (H₂), pro palivový článek typu PEMFC o výkonu 5 kW (resp. 5 x 1 kW) v laboratoři VŠB-TUO, Bakalářská práce, Ostrava, 2005
7. Doucek, A., Tenkrát, D., Dlouhý, P.: Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie, časopis Paliva, 2010.
8. Prospects for hydrogen and fuel cells, OECD/IEA, 2005.
9. Výroba vodíku <<http://www.hybrid.cz>>
Vodíkové technologie <<http://www.hytep.cz/>>

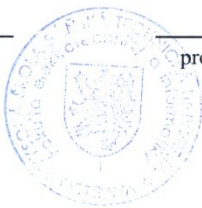
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Moldřík, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2012

Datum odevzdání: 07.05.2013


prof. Ing. Stanislav Rusek, CSc.
vedoucí katedry




prof. RNDr. Václav Snášel, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení Studenta:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě dne 7.5.2012

.....

podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce panu Ing. Petru Moldříkovi, Ph.D., který mi pomáhal s tvorbou této závěrečné práce.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá možnostmi využití vodíku v laboratorním provozu. V první kapitole je popsán vodík obecně jako prvek a jsou uvedeny jeho nejdůležitější fyzikálně chemické vlastnosti, výroba různými metodami a možnosti využití v různých odvětvích průmyslu. Druhá kapitola pojednává o výrobě vodíku pomocí elektrolýzy vody, která je nejprve vysvětlena teoreticky a poté byla proměřena v laboratoři palivových článků VŠB – TU Ostrava. Ve třetí kapitole jsou popsány základní typy palivových článků zaměřených zejména na palivové články typu PEM. Tyto palivové články využívají vodík jako palivo k výrobě elektrické energie, což bylo také ověřeno laboratorním měřením. Poslední částí této práce je stanovení energetických bilancí a z toho vyplývajících účinností pro výrobu vodíku a jeho následné spotřeby v palivových článcích.

Klíčová slova

Vodík, elektrolýza, elektrolyzér, palivový článek, PEM, energetická bilance, účinnost

Abstract

This bachelor's thesis deals with options of using hydrogen in laboratory operation. In the first chapter is described hydrogen in general as an element and there are listed the most important physico-chemical makings, production by various methods and options of using in different kind of industry. The second chapter is about hydrogen production by electrolysis of water, which is explained in theory at first and then was measured in laboratory of fue cells VŠB – TU Ostrava. In the third chapter are characterized basic types of fue cells which focus on fue cells type PEM. These fue cells use the hydrogen as a fuel for electricity production, which was proved by laboratory measurements. The last part of this thesis is assesment of energy balance and from that resulting efficiency for hydrogen production and his following consumptions in fue cells.

Key words

Hydrogen, electrolysis, electrolyzer, fuel cell, PEM, energy balance, efficiency

Seznam použitých symbolů a zkratek

| | |
|-------------------|--------------------------------|
| A | ampér |
| AC | střídavé |
| Ah | ampérhodina |
| atd | a tak dále |
| bar | vedlejší jednotka tlaku |
| cca | přibližně |
| CH ₄ | metan |
| Cl ₂ | chlór |
| CO | oxid uhelnatý |
| CO ₂ | oxid uhličitý |
| Cu | měď |
| CuO | oxid měďnatý |
| dB | decibel |
| DC | stejnosměrné |
| D ₂ O | těžká voda |
| e | elektron |
| E _{H2} | ekvivalentní množství energie |
| E _{ST} | vlastní spotřeba při tlakování |
| E _{SZ} | vlastní spotřeba při zahřívání |
| E _{SV} | vlastní spotřeba |
| F | Farrad |
| FV | Fotovoltaika |
| H ₂ | vodík |
| H ₂ O | voda |
| HCl | kyselina chlorovodíková |
| I | proud |
| J | joule |
| K | kelvin, draslík |
| kg | kilogram |
| kg/m ³ | kilogram na metr krychlový |
| kJ | kilo joule |
| kPa | kilo pascal |
| kW | kilo watt |
| l | litry |

| | |
|-------------------|---|
| l/min | litry za minutu |
| MeV | mega elektron volt |
| m ³ | metry krychlové |
| mm | milimetry |
| min | minuty |
| MPa | mega psacal |
| ms | milisekundy |
| m _u | atomová hmotnostní konstanta |
| N ₂ | dusík |
| např | například |
| NH ₃ | amoniak, čpavek |
| O | oxid |
| O ₂ | kyslík |
| P | výkon |
| Pa | pascal |
| Pb | olovo |
| PEM | proton exchange membráně |
| Pt | platina |
| Q | průtok |
| Rh | rhodium |
| s | sekunda |
| S | síra |
| t | čas |
| t _j | to jest |
| T _{voda} | teplota vody |
| tzv | tak zvaně |
| V | volt |
| V _{H2} | množství vyrobeného/spotřebovaného vodíku |
| W | wolfram |
| Wh | watt hodina |

Zbýlé symboly a značky jsou vysvětleny přímo v textu.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Úvod | 1 |
| 1 Vodík | 2 |
| 1.1 Historie a současnost | 2 |
| 1.2 Základní fyzikálně chemické vlastnosti | 3 |
| 1.3 Izotopy vodíku..... | 5 |
| 1.3.1 Protium (Vodík)..... | 5 |
| 1.3.2 Deuterium | 5 |
| 1.3.3 Tritium..... | 5 |
| 1.4 Metody výroby | 6 |
| 1.4.1 Parní reforming zemního plynu (Steamforming) | 7 |
| 1.4.2 Parciální oxidace uhlovodíků | 8 |
| 1.4.3 Výroba vodíku z biomasy | 10 |
| 1.5 Možnosti využití..... | 12 |
| 1.5.1 Metalurgický průmysl..... | 12 |
| 1.5.2 Sklářský průmysl | 13 |
| 1.5.3 Elektrotechnický průmysl..... | 13 |
| 1.5.4 Energetický a chemický průmysl | 13 |
| 1.6 Perspektivy | 13 |
| 2 Laboratorní výroba vodíku elektrolýzou vody | 15 |
| 2.1 Elektrolýza..... | 15 |
| 2.1.1 Vysokoteplotní elektrolýza..... | 17 |
| 2.1.2 Faradayovy zákony elektrolýzy..... | 17 |
| 2.2 Laboratoř palivových článků VŠB - TU Ostrava | 18 |
| 2.3 Měření na elektrolyzáru Hogen | 20 |
| 2.3.1 Výroba vodíku včetně zahřívání a tlakování elektrolyzáru | 21 |
| 2.3.2 Výroba vodíku pro různé teploty reakční vody a různé výstupní tlaky vodíku | 24 |
| 3 Využití vodíku v palivových článcích k výrobě elektrické energie | 30 |
| 3.1 Palivové články | 30 |
| 3.2 Typy palivových článků | 30 |
| 3.2.1 Vysokoteplotní palivové články | 30 |
| 3.2.2 Nízkoteplotní palivové články..... | 31 |
| 3.3 Konstrukce palivového článku typu PEM..... | 31 |
| 3.4 Princip funkce palivového článku typu PEM..... | 32 |
| 3.5 Měření na modulu NEXA | 33 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.5.1 | Spotřeba vodíku v modulu NEXA – měření základních charakteristik..... | 34 |
| 3.5.2 | Spotřeba vodíku v modulu NEXA – Termovizní měření..... | 38 |
| 4 | Energetická bilance výroby vodíku a jeho následné spotřeby v palivových článcích | 42 |
| 4.1 | Energetická bilance výroby vodíku a určení účinnosti elektrolyzéru..... | 42 |
| 4.2 | Určení účinnosti elektrolyzéru pro různé teploty reakční vody a různé výstupní tlaky | 44 |
| 4.3 | Určení účinnosti výroby el. energie z vodíku v modulu palivových článků NEXA . | 46 |
| | Závěr..... | 48 |
| | Použitá literatura: | 49 |
| | Seznam tabulek..... | 51 |
| | Seznam obrázků..... | 52 |
| | Seznam grafů | 53 |

Úvod

V dnešní době je veškerá lidská činnost závislá na elektrické energii. Momentálně je nejvíce využívanou metodou spalování fosilních paliv, které však není zrovna ekologické, neboť se do ovzduší dostávají škodlivé zplodiny. Vědci navíc předpovídají, že v nedaleké budoucnosti dojde k vyčerpání těchto paliv. Z tohoto důvodu na řadu přicházejí tzv. obnovitelné zdroje elektrické energie. Mezi tyto zdroje se například řadí solární nebo větrné elektrárny. Bohužel energie z těchto zdrojů je velmi nestabilní a závisí také na ročním období a v neposlední řadě na poloze.

V posledních letech se začali do popředí dostávat akumulární systémy. Oblast těchto systémů je velmi široká ale zároveň také každý systém jsi sebou nese své nedostatky, jako např. nízkou účinnost, krátkou životnost nebo samovybíjení. Věda se snaží takovýmto nedostatkům předejít nebo je alespoň eliminovat na únosnou mez. Tato práce je zaměřena na vodíkový akumulární systém, respektive na jeho nejdůležitější části, ze kterých se skládá. První částí je samotná výroba vodíku pomocí elektrolýzy vody a druhou částí je využití vodíku jako paliva a tudíž výroby elektrické energie z něj. Součástí těchto dvou procesů je elektrolyzátor a palivový článek. Tyto dva komponenty značně ovlivňují účinnost celého akumulárního systému, a proto jsou podrobněji probrány a proměřeny v laboratoři palivových článků VŠB – TU Ostrava. Na základě získaných výsledků jsou stanoveny energetické bilance a určeny účinnosti těchto dvou procesů.

1 Vodík

Vodík nebo – li latinsky Hydrogenium je prvek nacházející se na prvním místě periodické tabulky prvků. Jedná se o nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek, tvořící převážnou část hmoty ve vesmíru a na Zemi. Volný vodík se nachází např. v obalu hvězd. Na Zemi jej nalezneme výhradně ve formě sloučenin např. voda, uhlovodíky, atd.

1.1 Historie a současnost

1671 R. Boyle ukázal že při působení kyseliny sírové na železo se uvolňuje hořlavý plyn.

1766 H. Cavendish působil různými kyselinami na železo, zinek, cín a objevil vodík a některé jeho vlastnosti (např. že je lehčí než vzduch).

1781 H.Cavendish zjistil, že při výbuchu vodíku v kyslíku vzniká voda a dokázal tak, že voda není chemický prvek.

1800 W. Nicholson a A. Carlisle rozložili elektrolyticky vodu na kyslík a vodík.

1810 – 1815 H. Davy zjistil, že vodík je základním prvkem v kyselinách. Dříve se mylně předpokládalo, že je to kyslík.

1839 Sir W. Grove sestrojil první palivový článek.

1866 T. Graham objevil nápadnou rozpustnost vodíku v paladiu.

1878 J. N. Lockyer objevil spektrální důkaz vodíku ve sluneční chromosféře.

1906 J. J. Thomson potvrdil přítomnost pouze jednoho elektronu v atomu vodíku.

1920 W. M. Latimer a W. H. Rodebush zavedli pojem vodíková vazba.

1932 Objevení deuteria a obohacování vodíku deuteriem difúzí plynů a elektrolýza vody.

1934 příprava tritia bombardováním sloučenin deuteria D_3PO_4 a $(ND_4)_2SO_4$ deuterony ($^2D + ^2D = ^3T + ^1H$).

1939 L. W. Alvarez a R. Cornog dokázali radioaktivitu tritia, kterou předpověděl T. W. Bonner r.1938.

1950 První důkaz tritia v atmosférickém vodíku. Později byl prokázán i v dešťové vodě.

1959 F. T. Bacon se svými spolupracovníky sestrojil 5kW alkalický článek, který byl schopen pohánět svářečí stroj. Jeho úspěch nezůstal bez odezvy a tak Pratt&Whitney (USA) zakoupili od něj licenci a vyrobili palivové pro mise Appolo, kde sloužili jako zdroj elektrické energie a pitné vody pro astronauty. [1]

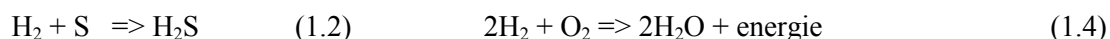
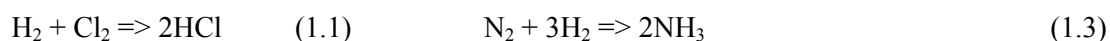
Od doby mise Appolo nastal rychlý nástup v oblasti palivových článků a v současné době jsou v provozu desítky jednotek stacionárních palivových článků, které slouží jako záložní zdroje elektrické energie. Dále každá automobilka má jeden nebo více prototypů vozidel s palivovými články a existují funkční prototypy palivových článků pro mobilní zařízení. Současnost v této oblasti by se dala charakterizovat jako období intenzivního vývoje, výzkumu a příprav pro uvedení na trh. [1]

1.2 Základní fyzikálně chemické vlastnosti

Vodík je lehký plyn, bez barvy, chuti a zápachu. Za normálních podmínek je atomový vodík velice reaktivní zejména s kyslíkem a halogeny. Tyto reakce probíhají již za nízkých teplot a jsou bouřlivé. Pro jejich spuštění je nutná počáteční dodávka energie (např. v podobě jiskry, která zapálí kyslíko-vodíkový plamen).

Vodík dokáže vytvářet sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky s výjimkou skupiny vzácných plynů. Dokáže tvořit zvláštní typ chemické vazby, tzv. vodíkovou vazbu nebo také vodíkový můstek. Je to vazba, kdy vázaný atom vodíku vykazuje afinitu (tendence jedné látky ke sloučení s jinou látkou nebo s jinými částicemi) i k dalším atomům, s nimiž není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody (vysoký bod varu a tání, atd.). [2]

Molekulový vodík je stabilní a také málo reaktivní díky vysoké hodnotě vazebné energie. Proto ke slučování s většinou prvků potřebuje zvýšenou teplotu nebo přítomnost katalyzátorů:



Reakce bývají exotermní. Jsou provázeny uvolňováním tepla a někdy také světelným efektem, nebo – li hořením. Významné jsou redukční vlastnosti, které se využívají při výrobě některých kovů a jejich oxidů:



Tabulka 1.1 Obecné vlastnosti vodíku

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Název, Značka, Číslo | Vodík, H, 1 |
| Skupina | Nekovy |
| Skupina, Perioda, Blok | 1 (IA), 1, s |
| Vnímání (vzhled, chuť, zápach) | Bezbarvý, bez chuti, bez zápachu |
| Hmotnostní část v zemské kůře | 0,88% |

Tabulka 1.2 Atomové vlastnosti vodíku

| | |
|------------------------|------------------------|
| Molekulová hmotnost | 2,01588 g/mol |
| Atomová hmotnost | 1,00794 m _u |
| Atomový poloměr | 25 pm |
| Kovalentní poloměr | 37 pm |
| Van der Walsův poloměr | 120 pm |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Elektronová konfigurace | 1 s^{-1} |
| Elektronů na energetickou hladinu | 1 |
| Oxidační čísla | +1 (amfoterní - chovající se jako kyselina či zásada) |

Tabulka 1.3 Fyzikální vlastnosti vodíku

| | |
|--------------------------------------|---|
| Skupenství za normálních podmínek | Plynné |
| Krystalová struktura | Šesterečná |
| Hustota (tvrdość) | 0,0899 kg/m ³ (---) |
| Relativní hustota plynu (vzduch = 1) | 0,07 |
| Hustota v kapalném stavu | 70,99 kg/m ³ |
| Magnetické chování | --- |
| Teplota tání | 14,025 K (-259,125°C) |
| Teplota varu | 20,268 K (-252,882°C) |
| Kritická teplota | -239,9°C |
| Molární objem | 11,42·10 ⁻⁶ m ³ /(0,5 mol H ₂) při 2 K |
| Skupenské teplo varu | 0,44936 kJ/(0,5 mol H ₂) |
| Skupenské teplo tání | 0,05868 kJ/(0,5 mol H ₂) |
| Kritický tlak | 1,29 Mpa |
| Tlak nasycené páry | 209 Pa při 23 K |
| Rychlost zvuku | 1270m/s při 289,15 K |
| Měrná tepelná kapacita | 14304 J/(kg·K) |
| Elektrická vodivost | --- |
| Tepelná vodivost | 0,1815 W/(m·K) |

Tabulka 1.4 Další vlastnosti vodíku

| | |
|---|--------------------------------------|
| Koncentrace hoření ve vzduchu | 4 - 75 % |
| Koncentrace výbušnosti ve vzduchu | 13 - 59 % |
| Nejvyšší teplota hoření ve vzduchu | 2318 °C (při koncentraci vodíku 29%) |
| Nejvyšší teplota koření v kyslíkové atmosféře | až 3000 °C |
| Nejmenší množství energie po vzplanutí | 0,02 mJ |
| Teplota pro spontánní zapálení | 585 °C |

1.3 Izotopy vodíku

V přírodě se vodík vyskytuje ve formě tří izotopů:

- Protium (lehký vodík) – ^1H
- Deuterium (těžký vodík) – ^2H (^2D)
- Tritium – ^3H (^3T)

1.3.1 Protium (Vodík)

Protium je klasický atom vodíku, nazývaný také „lehký vodík“ je tvořen jedním protonem a jedním elektronem. Tento izotop je nejjednodušším atomem ve vesmíru. Při spojení s kyslíkem tvoří H_2O tzv. „lehkou vodu“.

1.3.2 Deuterium

Deuterium je atom s jádrem ^2H , které je reprezentováno jedním protonem a jedním neutronem. Od běžného vodíku se liší především atomovou hmotností, která činí 2,01363 amu. Někdy bývá označován chemickou značkou D, i když se nejedná o jiný prvek.

Deuterium je stabilní prvek, který nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě se běžně vyskytuje vedle lehkého vodíku. V průměru připadá jeden atom deuteria na 7000 atomů vodíku. Ve spojení s kyslíkem tvoří „těžkou vodu“ D_2O , která má významné použití především v jaderném průmyslu. Slouží jako moderátor, tudíž jako látka zpomalující rychlost neutronů. V určitých typech jaderných reaktorů se tohoto využívá k přípravě plutonia z uranu. Těžká voda se vyrábí elektrolýzou vody. Ta obsahuje H_2O i D_2O , která se rozkládá pomaleji, a proto při mnohonásobném opakování elektrolýzy lze získat vodu s čistotou až 99,9%.

1.3.3 Tritium

Jedná se o izotop ^3H , který má jádro složené z jednoho protonu a 2 neutronů. Od běžného vodíku se liší atomovou hmotností, která činí 3,01605 amu. Někdy bývá označován chemickou značkou T, i když jde o tentýž prvek.

Tritium je nestabilní prvek a rozpadá se s poločasem rozpadu 12,33 roku s vyzářením pouze málo energetického beta záření. V přírodních podmínkách vzniká tento izotop v horních vrstvách atmosféry při kolizi kosmického záření s jádrem atomu deuteria. Uměle je získáváno v těžkovodních jaderných reaktorech při výrobě plutonia z uranu.

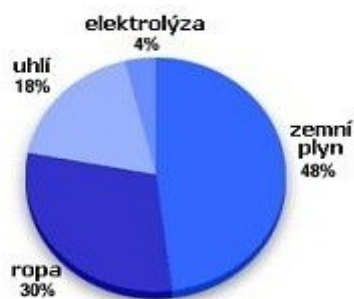
Tritium je jedním z meziproduktů jaderné fúze, která je energetickým zdrojem hvězd. Dále slouží jako zářič, bez ohledu na to zda bylo předtím vystaveno světlu. Tohoto se využívá např. při výrobě svíticích ručiček a indexů hodinek. Životnost takové světélkující barvy je několik desítek let, vzhledem k poločasu rozpadu tritia. Tato barva je zdravotně nezávadná ale výroba je nákladná. Tritium je buď vázáno jako plyn do mikrogranulí nebo je ve skleněných trubičkách, což je technologicky náročné.

Tabulka 1.5 Izotopy vodíku

| Izotopy vodíku | | | | | |
|----------------|--------------------------|------------------------------------|-------------|-----------------------|--------------|
| Izotop | Výskyt v zemské kůře (%) | Poločas rozpadu (r-rok, s-sekunda) | Typ rozpadu | Energie rozpadu (MeV) | Výs. Izotop |
| ^1H | 99,985 | Je stabilní s 0 neutrony | | | |
| ^2H | 0,015 | Je stabilní s 1 neutronem | | | |
| ^3H | 10^{-15} | 12,33 r | β^- | 0,019 | ^3H |
| ^4H | Syntetické radioizotopy | $9,93696 \cdot 10^{-23}\text{s}$ | n | 2,91 | ^3H |
| ^5H | | $8,01930 \cdot 10^{-23}\text{s}$ | n | ? | ^4H |
| ^6H | | $8,01930 \cdot 10^{-23}\text{s}$ | 3 x n | ? | ^3H |

1.4 Metody výroby

V dnešní době se vodík vyrábí několika způsoby z mnoha vstupních zdrojů. Momentálně převládá výroba z fosilních paliv (viz. Obrázek 1.1).



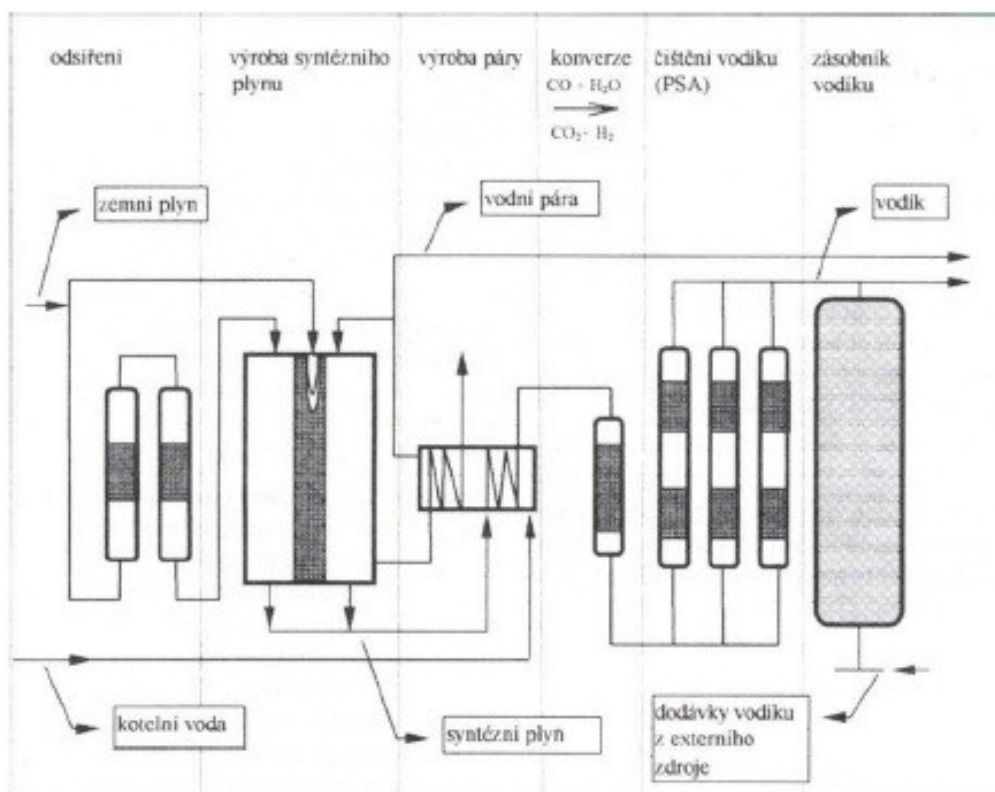
Obrázek 1.1 Metody výroby vodíku

Každý den je na světě vyprodukovááno 127 tisíc tun vodíku, což ročně činí necelých 50 milionů tun. Z toho 48% se vyrobí ze zemního plynu, 30% z ropy, 18% z uhlí a 4% z vody.

Nejvýhodnějším způsobem stále zůstává získávat vodík ze zemního plynu reformováním vodní parou nebo parciální oxidací uhlovodíků, apod. Nejhojněji je zastoupen vodík na Zemi ve vodě, a proto druhým nejvýhodnějším způsobem je získávání vodíku elektrolýzou vody. V neposlední řadě se uplatňuje také získávání vodíky z BIO zdrojů.

1.4.1 Parní reforming zemního plynu (Steamforming)

Parní reforming zemního plynu je nejrozšířenějším a také nejlevnějším způsobem výroby vodíku. Tato metoda se využívá při konstantních spotřebách vodíku nad 250 m³/hod. Jako výchozí surovinou je zemní plyn, někdy můžeme použít alternativní suroviny, např. propan, butan, zkapalněný ropný plyn a některé složky nafty. Proces probíhá ve čtyřech krocích a jeho účinnost závisí na poměru páry a uhlíku ve směsi. Většinou se pohybuje okolo 80%. Nevýhodou však je velké množství produkovaného oxidu uhličitého. Na 1 kg vodíky se vyprodukuje 7,05 kg CO₂ (viz. Obrázek 1.2).



Obrázek 1.2 Zjednodušené schéma parního reformingu plynu

Katalytické odsíření

Sloučeniny síry ve vstupujícím zemním plynu, které by snižovaly životnost zařízení, jsou hydrogenovány vodíkem na katalyzátoru a reakční produkty odstraněny absorpcí na oxidu zinečnatém.[3]

Reforming

Do vodní páry, která má teplotu 500 – 950 °C a tlak 0,3 – 2,5 MPa, se přivádí metan(CH₄). Vodní pára s metanem reaguje za vzniku syntézního plynu. Syntézní plyn je tvořen směsí oxidu uhelnatého, vodíku, vody a menšího podílu oxidu uhličitého. Reakce probíhá za výše uvedených teplot a tlaků v reforméru. [4]



Konverze oxidu uhelnatého

Po reformingu následuje navýšení množství vyprodukovaného vodíku pomocí konverze oxidu uhelnatého (CO) a další přidanou párou. Tato reakce probíhá již za nižších teplot. Syntézní plyn je dočištěn po ochlazení na teplotu okolí a vyloučení procesního kondenzátu. [4]



Čištění – separace vodíku

V PSA (Pressure – Swing – Adsorption) zařízení je oddělen vodík od zbytku syntézního plynu. Ostatní složky jsou sorbovány na uhlíkových a zeolitických molekulových sítích. Regenerace sorbentů se provádí proplachem vodíkem za sníženého tlaku. Čistota vodíku vycházejícího ze zařízení je standardně 99,9%. Při vyšších požadavcích na čistotu je možné vyprojektovat PSA zařízení a získat tak vodík o čistotě až 99,999%.

1.4.2 Parciální oxidace uhlovodíků

Dalším poměrně rozšířeným způsobem výroby vodíku a syntézních plynů je parciální nebo – li částečná oxidace. Jako suroviny se většinou používají jak plynné, tak kapalné frakce z různých procesů zpracování ropy, které se špatně prodávají.

Surovina, obecně C_nH_m se zplyňuje z kyslíkem a vodní párou při teplotách 1300 – 1500 °C a tlacích 3 – 8 MPa. [5]

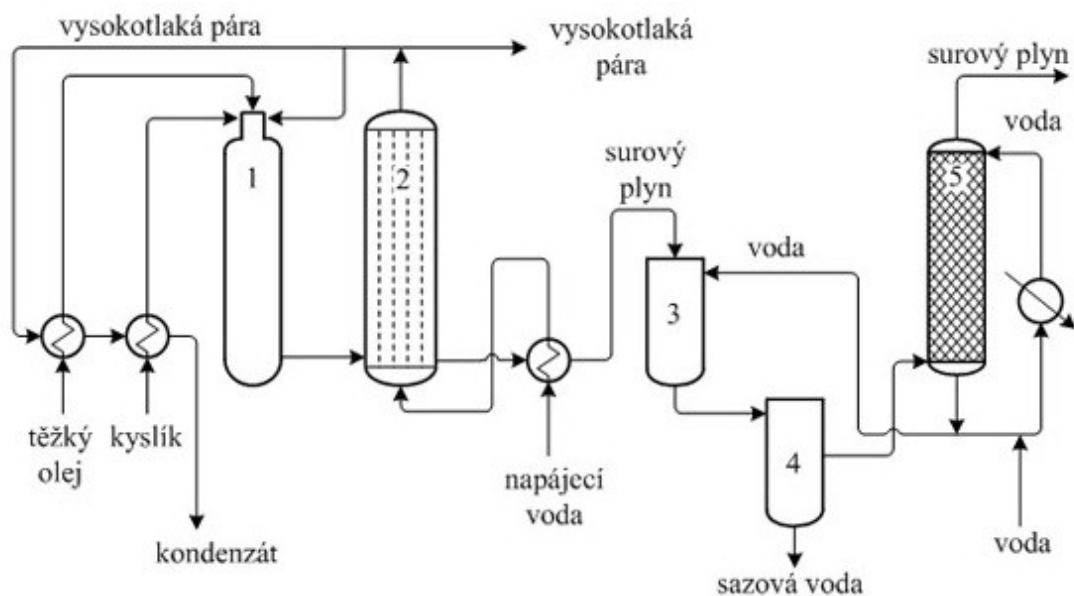


Zplyňování kyslíkem je vysoce exotermní. Proto se používá zplyňování vodní parou. Jednak vede ke vzniku většího množství vodíku a také se touto endotermní reakcí snižuje teplota reakčních produktů na požadovaných cca 1350 °C. V reakčních směsích probíhá řada dalších reakcí ale důležitá je reakce oxidu uhelnatého s vodní párou, která vytváří rovnováhu mezi jednotlivými produkty.



Parciální oxidací se vždy vytvoří plynná směs obsahující CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ a ze sirných sloučenin vzniklý H₂S a COS. (1.13)

Horký generátorový plyn se vede do kotle na výrobu vodní páry, kde se ochladí na teplotu cca 260 °C, a současně se zde vyrobí vysokotlaká pára o tlaku až 12 MPa. Část vyrobené páry se používá v procesu parciální oxidace (cca 20 %), zbytek je k dispozici pro jiné využití. Generátorový plyn se poté v chladiči ochladí nástřikem vody, při tom dojde k odstranění větší části sazí, jejichž zbytek se odstraňuje ve vodní pračce. Saze se z vody extrahují benzinem nebo se voda obsahující saze smíchá se zplyňovanou surovinou a vrací se na parciální oxidaci. Saze se prodávají jako samostatný výrobek, používají např. jako sorbent s velkým povrchem. Z vyrobeného surového generátorového plynu se vypere kyanovodík a sulfan, pak se oxid uhelnatý zkonvertuje na oxid uhličitý, ten se z plynu vypere např. ethnolaminem a zbytky CO a CO₂ se poté metanizují stejným způsobem jako při výrobě vodíku parním reformováním. Místo vypírky CO₂ a metanizačního reaktoru lze pro odstranění CO₂ a zbytků CO použít jednotku PSA (viz. Obrázek 1.3). [5]



Obrázek 1.3 Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů (1 - generátor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - pračka)

Ostatní technologie

Nejrozšířenější způsoby výroby vodíku z fosilních paliv byly popsány v předchozích dvou kapitolách. Tyto technologie se postupem času stále zlepšují a snižují se jejich energetické nároky a zvyšuje se účinnost. V této kapitole je dále uveden stručný přehled ostatních technologií výroby vodíku z fosilních paliv. Nevýhodou těchto technologií je vznik velkého množství skleníkových plynů. Aby se chránilo životní prostředí a nemusely se všechny plyny vypouštět do ovzduší je potřeba je někde permanentně uschovat. K tomuto účelu se používají prázdné ropné nádrže nebo podzemní vodní rezervoáry.

Zplyňování uhlí

Tato metoda je nejstarší metodou výroby vodíku. Uhlí se zde ohřeje na teplotu 900 °C, kdy se přemění na koksárenský plyn. Tento plyn obsahuje spalitelné složky jako jsou vodík, metan, oxid uhelnatý a malé množství nenasycených uhlovodíků. Obsah vodíku se zde uvádí až 60%. Plyn se dále míchá s párou a přidává se katalyzátor na bázi niklu. [6]

Reformování benzínů

Při procesech zvyšování oktanového čísla benzínů pomocí cyklizace a dehydrogenace za přítomnosti katalyzátorů (Pt, Rh, apod.) probíhá aromatizace benzínů a vodík je přitom odpadním produktem.

Plasma reforming

Při použití nejnovějších technologií je tento proces ekologicky čistý. V reaktoru v rozmezí teplot 1600 – 2000 °C jsou uhlovodíky rozděleny na uhlík a vodík v plasmovém hořáku. Produkty při této reakci jsou zhruba 48% čistý vodík, 40% uhlík a 10% přehřátá pára. Největší výhodou je oproti ostatním reformovacím metodám je transformace veškerého uhlíku na saze bez vzniku CO₂. Nevýhodou jsou však vyšší energetické nároky.

1.4.3 Výroba vodíku z biomasy

Protože má biomasa mnohostranné využití, k němuž patří i produkce vodíku řadí se mezi nejperspektivnější obnovitelné zdroje energie. Momentálně činí podíl biomasy na světové energetické spotřebě okolo 12% ale jsou i země kde tento podíl je 40 – 50%. Jedinou nevýhodou je zatím nedostatečná konkurence schopnost k fosilním palivům.

„Suchá“ biomasa a termochemické procesy

Pod pojmem „suchá“ biomasa si můžeme představit například dřevní a suchý rostlinný odpad. Zpracovává se procesy jako jsou spalování nebo zplyňování.

Mezi termochemické procesy můžeme zařadit parní reformování biomasy. Skládá se ze dvou kroků. Prvním je pyrolýza, při níž vznikají převážně plynné produkty jako jsou metan, vodík, oxid uhelnatý). Ve druhém kroku se zbylé organické pevné látky a metan, pomocí vodní páry, mění na oxid uhelnatý a vodík při teplotách v rozmezí od 600 do 1000 °C. Aby byl výtěžek co největší mění se dále oxid uhelnatý na oxid uhličitý a vodík. Existuje spousta variací této metody, které se liší pouze vstupními materiály, procesními teplotami nebo typy katalyzátorů. Jako vstupní materiály lze použít např. pevný komunální odpad, odpady z potravinářského průmyslu nebo cíleně pěstovanou zemědělskou biomasu.

Biomasa s vysokým obsahem vody

U biomasy s vysokým obsahem vody nelze využít konverze pomocí klasických termochemických procesů. Naopak se zde využívá biotechnologických procesů, kdy reakce jsou katalyzovány mikroorganismy ve vhodném prostředí za nízkých teplot a tlaků.

Přímá biofotolýza

Proces je v podstatě štěpením vody na kyslík a vodík za působení slunečního záření a enzymů, které jsou produktem mikroorganismů. Výroba vodíku přímou biofotolýzou využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebou ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku. Pro proces je nutné anaerobní prostředí s obsahem kyslíku do 0,1%, neboť enzymy produkované mikroorganismy jsou na přítomnost kyslíku velmi citlivé. Přímá biofotolýza nepracuje s biomasou. Vstupní látkou je pouze voda, která je levná a snadno dostupná. Nevýhodou je nízká účinnost, asi okolo 5%, která byla i přes pokročilý výzkum zvýšena v laboratorních podmínkách na maximálně 15%. [6]

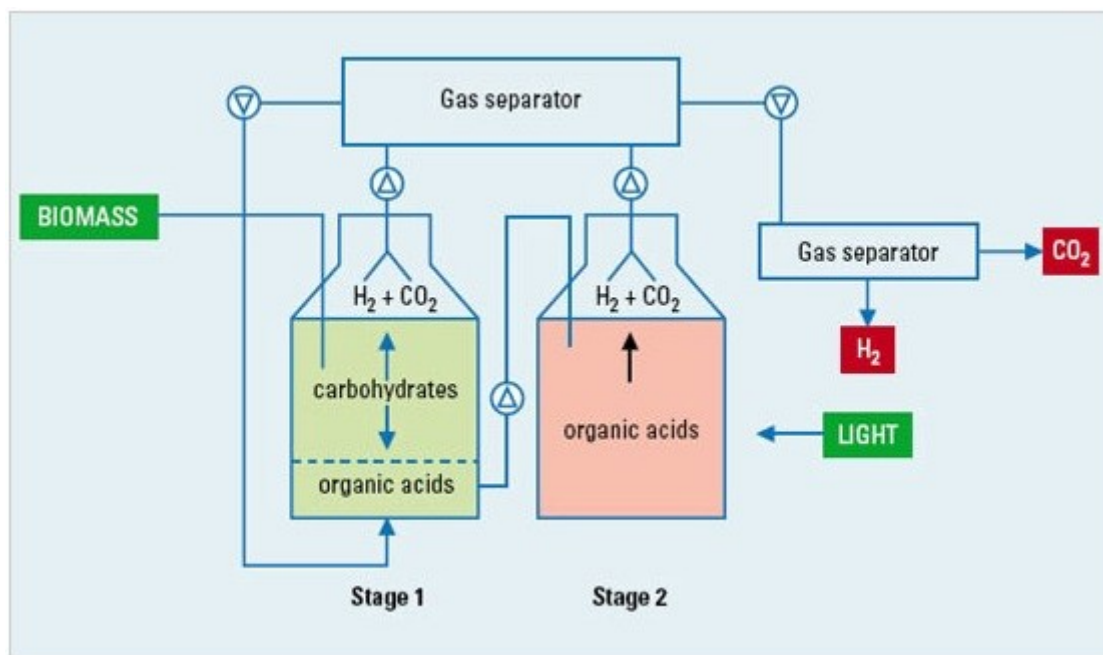
Vodíková (tmavá) fermentace

Je přirozený děj, který probíhá v nepřítomnosti světla, ke kterému dochází za anoxických nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou využívány jako primární zdroj vodíku a také jako zdroj energie. Různé druhy bakterií využívají v nepřítomnosti kyslíku redukci protonů na vodík k uložení elektronů z oxidace organických látek. Teoretický výtěžek z 1 mol glukózy je popsán následující rovnicí, která ukazuje, že maximální množství vodíku jsou 4 moly a současně dojde k uvolnění 206 kJ energie a vzniku dvou molů acetátu, kde je k potenciálnímu dalšímu využití fixováno dalších 4 mol H_2 : [7]



$$\Delta G^0 = -206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pro plné využití chemické energie substrátu jsou potřebné dva kroky, jak je ukázáno na obrázku 1.4. V první fázi je z organického substrátu produkován vodík pomocí vodíkové fermentace. V druhé fázi je pak z efluentu obsahujícího acetát získáván buďto bioplyn nebo pomocí fotofermentace vodík. Dále je vhodné využít nerozložitelné zbytky biomasy, které je obvykle možno spalovat. Tím se dosáhne dalšího zvětšení množství získané energie. [7]



Obrázek 1.4 Schéma bioprodukce vodíku pomocí dvoustupňové fermentace

Fotofermentace

Podobě jako u vodíkové (tmavé) fermentace jsou i u fotofermentace bakteriemi přeměňovány organické látky na vodík a CO_2 , ale v tomto případě za využití světla. Jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Výhoda bakterií spočívá v přizpůsobivých metabolických schopnostech. Mohou tak být použity v široké škále podmínek. Pro zvýšení ekonomické konkurence schopnosti procesů se oba typy fermentací kombinují, kde odpadní acetát

tmavé fermentace je využíván v procesu fotofermentace. Vzniká tak bioprodukce vodíku pomocí dvoustupňové fermentace. [8]

1.5 Možnosti využití

Vodík se v dnešní době využívá snad ve všech oborech. Jeho uplatnění nalezneme při tepelném zpracování kovů, výrobě potravin, elektroniky, chemikálií a v rozmarné škále dalších oborů. V současnosti se hodně uplatňuje jako součást ochranných atmosfér, které využívají jeho vlastností při zpracování nebo úpravě různých materiálů.

1.5.1 Metalurgický průmysl

V metalurgii se pomocí vodíku udržuje redukční prostředí, které zabraňuje oxidaci materiálů a v případě uhlíkových ocelí i jejich oduhličení při tepelném zpracování. V závěru cyklu tepelného zpracování se využívá dobré tepelné vodivost vodíku pro urychlení ochlazování vsázky pece.

Tepelné zpracování

Uhlíkové oceli jsou tepelně zpracovávány v atmosférách, kde se obsah vodíku v dusíku pohybuje v rozsahu od 3 do 30% v závislosti na typu pece, tvaru výrobku a požadavcích na kvalitu povrchu a oduhličení.

Nerezové oceli – 40 – 100% vodíku v dusíku

Slitiny na bázi mědi – 1 – 4% vodíku v dusíku

Mosaz, fosforový bronz a alpaka – až 30% vodíku v dusíku.

Vysoký obsah vodíku je požadován z důvodu náchylnosti slitinových prvků, zejména chromu, k oxidaci. Atmosféry s obsahem vodíku zajišťují čistotu, flexibilitu a bezpečnost spolu s vyšší kvalitou.

Výroba barevných kovů

Vodík slouží jako redukční prostředek pro výrobu wolframu a molybdenu z jejich oxidů. Zároveň se vodík využívá v následujících procesech zpracování uvedených kovů jako ochranná atmosféra. Při rafinaci hořčíku se vodík vyžaduje k zamezení oxidace kovu. Dále existuje možnost používat vodík při rafinaci mědi, niklu a skupin platinových kovů jako je rhodium, paladium a ruthenium. [3]

Pájení

Tvrdé pájení komponentů z mědi a měkké oceli provádí v atmosférách s 5% vodíku v dusíku, aby bylo dosaženo optimální pevnosti a spolehlivosti spoje. Přesné řízení obsahu vodíku dovoluje pájet vysokouhlíkaté i nerezové oceli a neželezné kovy. Pájení v atmosférách s vysokým obsahem vodíku, až 100%, umožňuje dosažení čisté povrchové úpravy a urychluje proces díky lepšímu přestupu tepla.

1.5.2 Sklářský průmysl

Ve sklářském průmyslu se vodík využívá opět jako ochranná atmosféra cínové lázně při výrobě skla pro vyplavení plochého skla a také jako topné médium pro zpracování tvrdých skel plamenem.

1.5.3 Elektrotechnický průmysl

V elektrotechnickém průmyslu se využívá řada aplikací. Při výrobě silikonových destiček pro integrované obvody se vodík používá jako ochranná atmosféra při redukci oxidu křemičitého. Dále se vodík využívá při výrobě bipolárních integrovaných obvodů jako reagující složka a nosný plyn.

1.5.4 Energetický a chemický průmysl

V energetickém průmyslu se využívá výborných tepelných vlastností vodíku při chlazení elektrických strojních zařízení a alternátorů turbín.

V chemickém průmyslu se využívá hlavně při syntéze čpavku, aminů a chlorovodíku. Dále při výrobě dalších organických sloučenin jako např. metanolu a v procesu výroby syntetického benzínu z uhlí. [3]

1.6 Perspektivy

Vodík je považován do budoucna za jeden z nejdůležitějších zdrojů energie, protože je obnovitelnou surovinou. Zásoby vodíku ve vodě jsou téměř nevyčerpatelné. Má vysokou hustotu energie a dá se i transportovat a skladovat. Z ekologického hlediska je spalování vodíku čistší než spalování fosilních paliv. Vznik vody není provázen toxickými sloučeninami a skleníkovými plyny. Přestavuje tedy trvale udržitelný a obnovující se zdroj energie schopný neznečišťovat životní prostředí, proto je brán za perspektivu budoucnosti a do jeho výzkumu je investována značná řada financí i času.

Palivové články

Největší pozornost se právě věnuje palivovým článkům, které dokážou vyrábět elektrickou energii přímou přeměnou chemické energie vodíku. Jsou to galvanicky oddělené články, kde reaguje vodík s kyslíkem za vzniku vody. Dělí se podle druhu použitého elektrolytu na několik typů. Jednotlivé články dosahují napětí jen kolem 1 V, proto jsou praxi uspořádávány sériově nebo paralelně do vrstev, aby se dosáhlo požadovaných výkonů.

Jejich uplatnění v praxi je velmi rozsáhlé. Lze je použít v kosmických programech, pro pohon automobilů, lodí či ponorek, ale také pro napájení malých elektronických zařízení a v neposlední řadě ve velkých energetických zdrojích pro výrobu elektrické energie.

Vodíkové elektrárny

Novou možností je výroba elektrické energie ve vodíkových elektrárnách, kde se využívá kombinovaná spotřeba vodíku a elektřiny. Nejdříve je získáván vodík, který se dále využívá pro

výrobu elektrické energie v generátorech a nebo se distribuuje do průmyslu nebo se využívá jako palivo pro dopravní prostředky.



Obrázek 1.5 Ukázka vodíkové elektrárny (Itálie - Fusina)

Spalovací motory

Vodík lze také spalovat i ve speciálně konstruovaných pístových nebo proudových motorech. Principiálně pracují tyto motory stejně jako na dosud používaná paliva, rozdíly jsou však v systému skladování a řízení spalovacího procesu. Největší uplatnění tato řešení nacházejí v osobních a užitkových automobilech ale také v letadlech a v neposlední řadě u autobusů, zejména pak v městské hromadné dopravě. V současné době se neustále vyvíjejí konstrukční a materiálová řešení vodíkových pohonných systémů, přestože na trhu jsou již první modely těchto vozů.

2 Laboratorní výroba vodíku elektrolýzou vody

2.1 Elektrolýza

K rozkladu vody na jednotlivé elementární prvky, vodu a kyslík, je využita elektrická energie. Tato metoda výroby vodíku je často preferována před ostatními, neboť jako jediná není založena na potřebě vstupních fosilních paliv. Vytváří vodík o vysoké čistotě a je proveditelná v jakémkoliv množství, jak velkém, tak i malém. Velice dobře se dá využít při nadbytku elektrické energie v elektrizační soustavě, což je během noci.

Základním prvkem je elektrolyzátor. Takto je nazývána série článků, přičemž každý z nich je vybaven kladnou a zápornou elektrodou. Elektrody musí být ponořeny do elektricky vodivé vody. Této vodivosti se dosahuje přidáním vodíkových či hydroxidových iontů, nebo-li hydroxidů, které jsou z pravidla ve formě alkalického hydroxidu draselného (KOH).

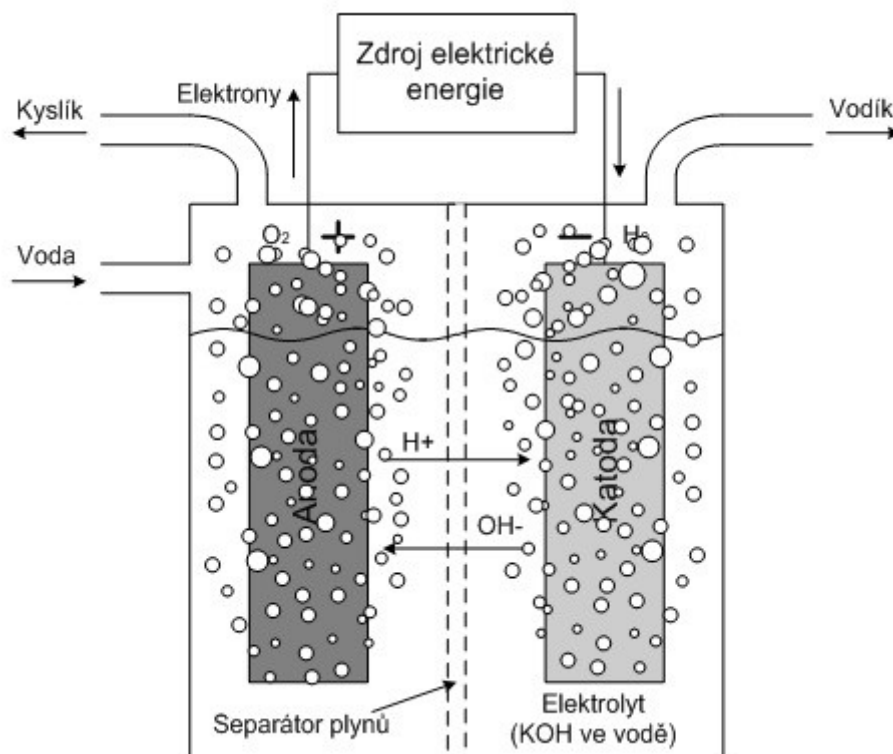
Kladná elektroda (anoda) je obvykle vyrobena z niklu a mědi. Povrch bývá pokryt oxidy kovů, jako je mangan, wolfram nebo ruthenium. Kovy na povrchu anody umožňují rychlé spojování (párování) atomárního kyslíku do kyslíkových párů (molekul kyslíku).

Záporná elektroda (katoda) je obvykle vyrobena z niklu a je potažena malým množstvím platiny, která slouží jako katalyzátor. Katalyzátor umožňuje rychlé párování atomárního vodíku do vodíkových párů (molekul vodíku) na povrchu elektrody, tím roste rychlost produkce vodíku. Bez katalyzátoru by se atomární vodík hromadil na elektrodě a tím by blokoval průchod elektrického proudu.

Separátor plynu, či membrána jsou použity pro zabránění vzájemného promísení vodíku a kyslíku při současném umožnění volnému průchodu iontů. Je obvykle vyráběn z materiálů na bázi azbestu majících schopnost ubránit se teplotám vyšším jak 80 °C (176 F). [2]

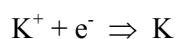


Obrázek 2.1 Membránový elektrolyzátor



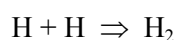
Obrázek 2.2 Buňka elektrolyzéru

Reakce probíhající na katodě:



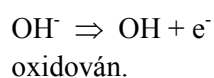
Kladně nabitý iont draslíku je neutralizován.

$\text{K} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{K}^+ + \text{H} + \text{OH}^-$ Draslíkový atom reaguje s molekulou vody za vzniku kationtu draslíku, atomu vodíku a hydroxidového iontu.

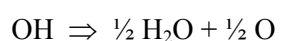


Vysoce reaktivní atom vodíku se váže na katodu (kov katody) a v reakci s dalším vázaným atomem vodíku tvoří molekulu vodíku, která následně jako plyn opouští katodu.

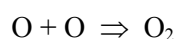
Reakce probíhající na anodě:



Záporně nabitý hydroxidový iont (hydroxidový zbytek) je oxidován.



Molekula OH reaguje za vzniku vody a atomu kyslíku.



Vysoce reaktivní kyslíkový atom se váže na anodu (kov anody) a v reakci s dalšími vázanými kyslíkovými atomy vytváří molekulu kyslíku, která následně jako plyn opouští anodu.

2.1.1 Vysokoteplotní elektrolýza

Vysokoteplotní elektrolýza, někdy nazývaná také parní elektrolýza, je charakteristická tím, že dodávaná energie je z části tvořena elektrickou energií a z části je přivedena ve formě tepla. Reakce, které probíhají ve vysokoteplotním elektrolyzátoru jsou reverzní k reakcím probíhajícím v palivových článcích s pevnými oxidy. Do elektrolyzátoru vstupuje vodní pára a vodík a kyslík. Z ní je oddělen na anodě iont kyslíku, který dále prochází skrze membránu. Vystupuje z něj obohacená směs, která obsahuje 75% hmotnostních vodíků a 25% hmotnostních párů. Vodík je pak z páry oddělen v kondenzační jednotce. Provozní podmínky procesu vyžadují teploty v rozmezí od 600 do 1000 °C. Díky snížení spotřeby elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody se zvýší celková účinnost procesu vůči účinnosti při klasické elektrolýze. Spotřebu elektrické energie můžeme snížit růstem teploty vstupní páry. Celková účinnost tohoto procesu může dosahovat až 45%.[9, 10]

2.1.2 Faradayovy zákony elektrolýzy

Při elektrolýze se na katodě vylučuje vždy vodík nebo kov, respektive se vytvářejí kladné ionty. Na anodě se může vylučovat také látka, ale může také docházet jen k rozpouštění anody. Každá vyloučená molekula přijme z katody, respektive odevzdá anodě, několik elektronů. Označíme-li počet elementárních nábojů nutných pro vyloučení jedné molekuly symbolem v , je počet vyloučených molekul $N = Q/ve$, kde $Q = I \cdot t$ je celkový náboj prošlý povrchem elektrody. Pro celkovou hmotnost vyloučené látky tedy dostáváme :

$$m = Nm_0 = \frac{Q}{ve} \frac{M_m}{N_A} = \frac{M_m}{F_v} Q \quad (2.1)$$

kde m_0 je hmotnost molekuly, M_m molární hmotnost vyloučené látky, N_A Avogadrova konstanta a $F = N_A e = 9,65 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$ je Faradayova konstanta.

Odvozený výraz vyjadřuje zákony, které objevil britský fyzik a chemik Michael Faraday (1791 – 1867).

První Faradayův zákon

Určuje hmotnost látky vyloučené na elektrodě nebo v roztoku. Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná náboji Q , který prošel elektrolytem:

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad (2.2)$$

kde konstanta úměrnosti je pro danou látku charakteristická a nazývá se elektrochemický ekvivalent látky; $[A] = kg \cdot C^{-1}$.

Druhý Faradayův zákon

Zpřesňuje výpočet konstanty A , která vystupuje v prvním zákoně. Elektronický ekvivalent látky A vypočteme, jestliže její molární hmotnost dělíme Faradayovou konstantou a počtem elektronů nutných k vyloučení jedné molekuly:

$$A = \frac{M_m}{F_v} \quad (2.3)$$

Látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou chemicky ekvivalentní. Mohou se navzájem nahradit v chemické sloučenině nebo se mohou beze zbytku sloučit.[11]

2.2 Laboratoř palivových článků VŠB - TU Ostrava

Laboratoř palivových článků se nachází na ulici Krásnopolská, nedaleko areálu kolejí. Její provoz byl zahájen 11.června 2007. Je vybavena kompletním vodíkovým a dusíkovým hospodářstvím a jejich rozvodnou technologií, postačující pro univerzitní využití. Dusík se zde nachází ve funkci bezpečnostního plynu.



Obrázek 2.3 Laboratoř palivových článků

Vodík je zde skladován dvěma způsoby. Prvním z nich je skladování v metal-hybridových zásobnících na bázi slitiny La/Ce-Ni. Tento způsob nebyl při měření využíván, proto nebude dále popisován. Druhým způsobem je skladování v klasických tlakových lahvích. Ty jsou umístěny venku ve dvou svazcích po 12 lahvích, z nichž každá z nich má objem 9m³ a tlak 200bar. Z těchto lahví jsou vyvedeny rozvodná a redukční zařízení dovnitř laboratoře, kde se dále nachází pákové ventily pro ovládání přísunu vodíku.



Obrázek 2.4 Venkovní sklad lahví



Obrázek 2.5 Vnitřní rozvody

Uvnitř laboratoře jsou k dispozici dva elektrolyzéry na výrobu vodíku s označením Hogen GC600. Elektrolyzéry je možné napájet ze sítě nebo pomocí solárních panelů umístěných na střeše laboratoře. K výrobě vodíku pomocí elektrolyzéro je za potřeby demineralizované vody, která se připravuje v osmotické filtrační jednotce. Vyroběný vodík je možné ukládat do metal-hybridových zásobníků nebo do tří tlakových lahví, které jsou umístěny uvnitř laboratoře.

V laboratoři se také nacházejí dva stacky NEXA od firmy Ballard, které se skládají z několika palivových článků, které jsou typu PEM. Tyto stacky spolu, již zmiňovanými elektrolyzéry se nacházejí ve dvou bezpečnostních digestořích, které jsou opatřeny bezpečnostními čidly, které měří koncentraci vodíků v digestoři a popřípadě signalizují jeho unik. Digestoře jsou opatřeny odsáváním, stejně jako celá laboratoř, která má ještě zvlášť bezpečnostní čidla pro případný únik vodíku.

K měření elektrických i neelektrických veličin je v laboratoři realizována měřicí stanice tvořená systémem napěťových a proudových čidel typu LEM. Signál z těchto čidel je zpracováván pomocí měřicí karty a dále vyhodnocován v počítači. Pro správnou funkci čidel byly zkonstruovány podpůrné obvody, které upravují měřicí rozsah a propojení s 16-ti bitovou měřicí kartou s USB rozhraním. Dále se v laboratoři nacházejí střídače Sunny boy.



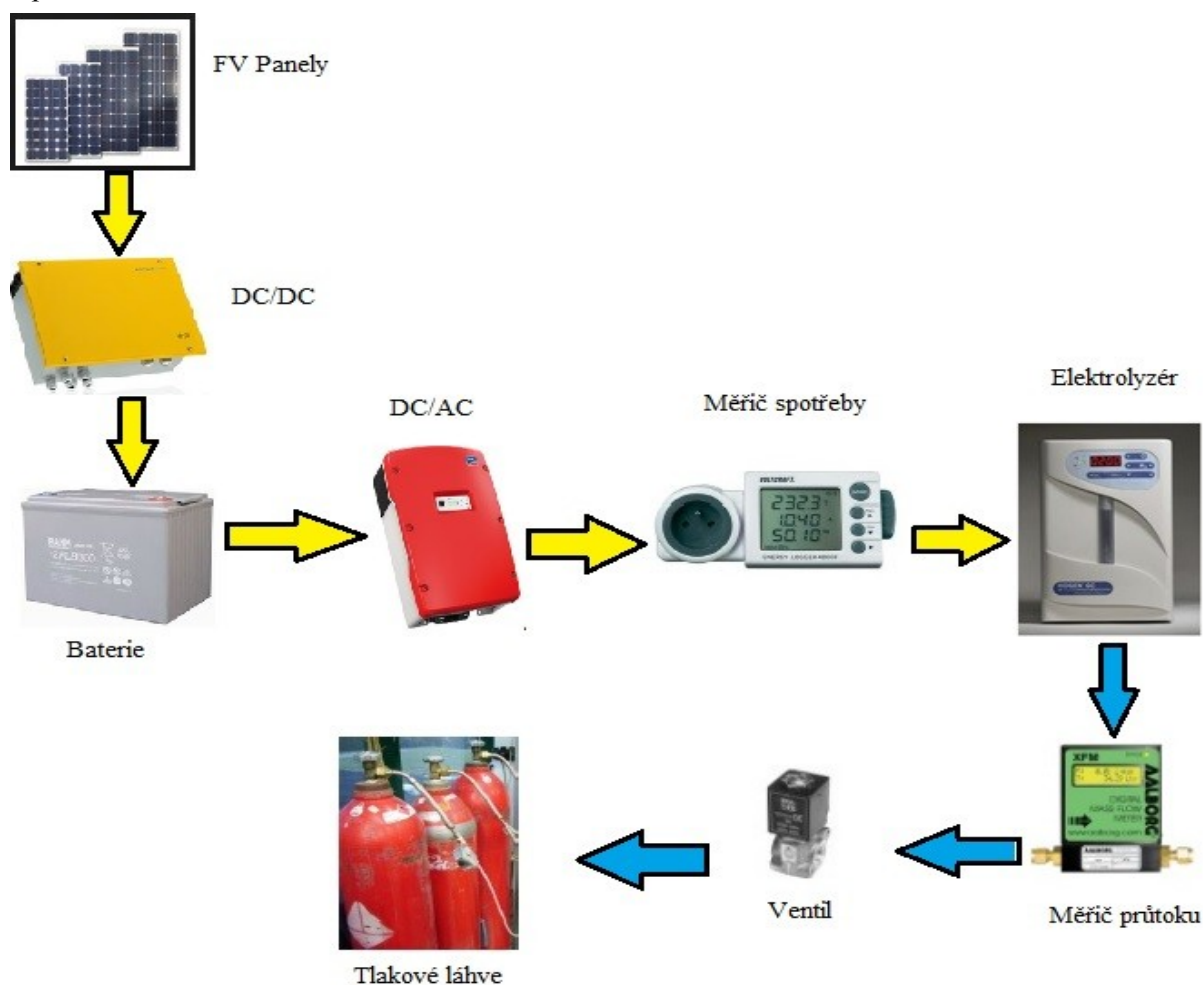
Obrázek 2.6 Vnitřní vybavení laboratoře

2.3 Měření na elektrolyzáru Hogen

Výroba vodíku elektrolýzou vody se skládala ze dvou částí. První část byla zahřívání a tlakování elektrolyzáru na provozní teplotu a tlak. Druhá část byla již samostatná výroba vodíku, který se ukládal do připravených tlakových lahví.

Pro výrobu vodíku byl použit elektrolyzátor Hogen GC600, který byl napájen ze záložních baterií. Baterie jsou napájeny pomocí solárních panelů Schott poly, které jsou umístěny na střeše laboratoře. Energie z těchto panelů prochází přes DC/DC střídač a upravuje tak výstupní napětí na 48V DC, neboť nabíjí čtyři 12V baterie zapojené do série. Energií z těchto baterií upravuje DC/AC střídač, který mění stejnosměrnou energii ve střídavou a je tak schopen napájet onen elektrolyzátor. Spotřeba elektrické energie elektrolyzáru je měřena měřičem spotřeby, který je zařazen mezi tyto komponenty. Elektrický obvod je znázorněn žlutými šipkami (viz. Obrázek 2.7).

Po prvním procesu, tzn. nabití a natlakování na provozní hodnoty začal elektrolyzátor produkovat vodík, který byl hadičkami veden do tlakových láhví přes průtokoměr Aalborg XFM17. Každá láhev byla opatřena barometrem, který kontroloval tlak v lahvích. Za měřičem průtoku byl elektromagnetický ventil, který zajišťoval otevírání a zavírání průtoku vodíku. Chemický obvod znázorňují modré šipky, (viz. Obrázek 2.7). Podrobnější popis jednotlivých komponentů je popsán v příloze číslo 1.



Obrázek 2.7 Blokové schéma pro výrobu vodíku elektrolyzérem

2.3.1 Výroba vodíku včetně zahřívání a tlakování elektrolyzéru

Po zapnutí elektrolyzéru nejprve probíhalo jeho samotné zahřívání. Při tomto procesu se postupně odečítali hodnoty pro daný časový interval. Zhruba po 10 minutách bylo dosaženo provozní teploty a tím zahřívání dokončeno. Při zahřívání elektrolyzér spotřeboval 63 Wh elektrické energie, viz. tabulka 2.1.

Tabulka 2.1 Zahřívání elektrolyzéru

| t (s) | t (min) | E _{sz} (Wh) |
|-------|---------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 1 | 2 |
| 120 | 2 | 10 |
| 180 | 3 | 18 |
| 240 | 4 | 28 |
| 300 | 5 | 35 |
| 360 | 6 | 45 |
| 420 | 7 | 52 |
| 480 | 8 | 56 |
| 540 | 9 | 60 |
| 605 | 10,08 | 63 |

Dalším bodem bylo tlakování elektrolyzéru na 1379 kPa, tj. maximální možný tlak na výstupu elektrolyzéru. Samotné natlakování probíhalo 170 s a spotřeba elektrické energie byla 29 Wh, viz. tabulka 2.2.

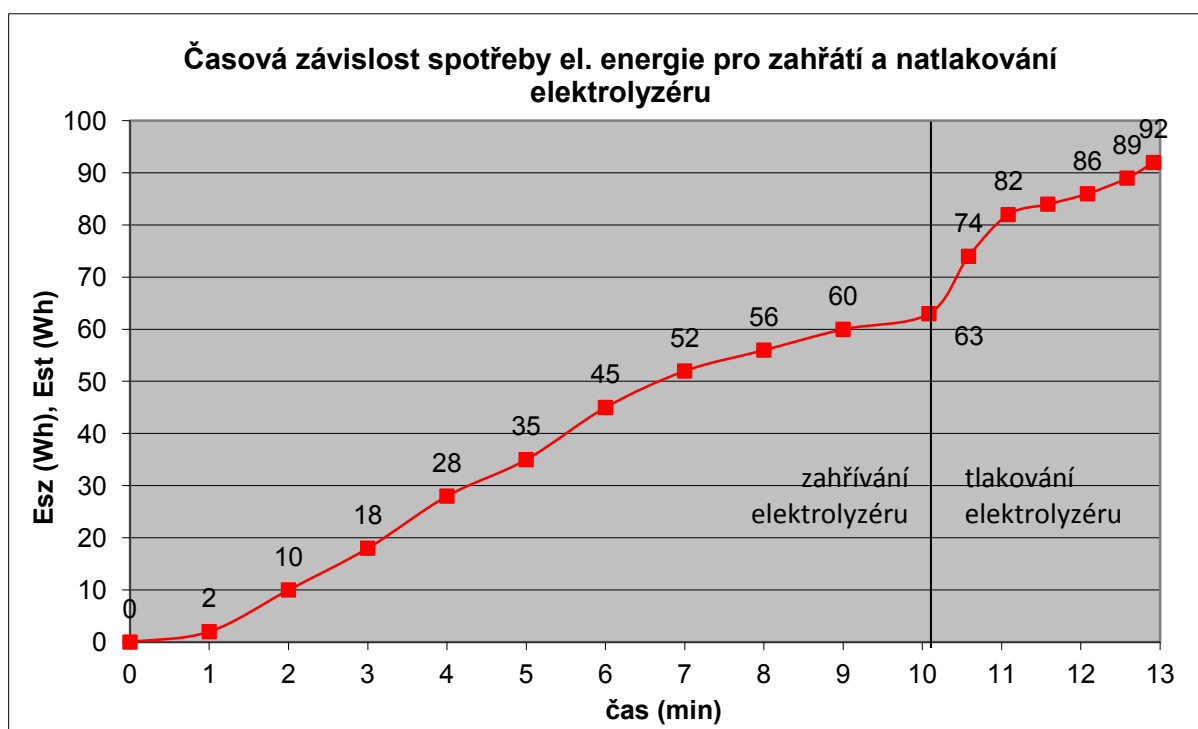
Tabulka 2.2 Tlakování elektrolyzéru

| t (s) | t (min) | E _{st} (Wh) |
|-------|---------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 30 | 0,5 | 11 |
| 60 | 1 | 19 |
| 90 | 1,5 | 21 |
| 120 | 2 | 23 |
| 150 | 2,5 | 26 |
| 170 | 2,83 | 29 |

Následující tabulka 2.3 zobrazuje tyto dva procesy, zahřívání a tlakování v jednom, z důvodu lepšího vynesení do grafu. Jsou v ní sečteny jak časové úseky, tak jednotlivé spotřeby elektrické energie při zahřívání a tlakování.

Tabulka 2.3 Zahřívání + tlakování elektrolyzéru

| t (s) | t (min) | $E_{SZ} + E_{ST}$ (Wh) |
|-------|---------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 1 | 2 |
| 120 | 2 | 10 |
| 180 | 3 | 18 |
| 240 | 4 | 28 |
| 300 | 5 | 35 |
| 360 | 6 | 45 |
| 420 | 7 | 52 |
| 480 | 8 | 56 |
| 540 | 9 | 60 |
| 605 | 10,08 | 63 |
| 635 | 10,58 | 74 |
| 665 | 11,08 | 82 |
| 695 | 11,58 | 84 |
| 725 | 12,08 | 86 |
| 755 | 12,58 | 89 |
| 775 | 12,92 | 92 |



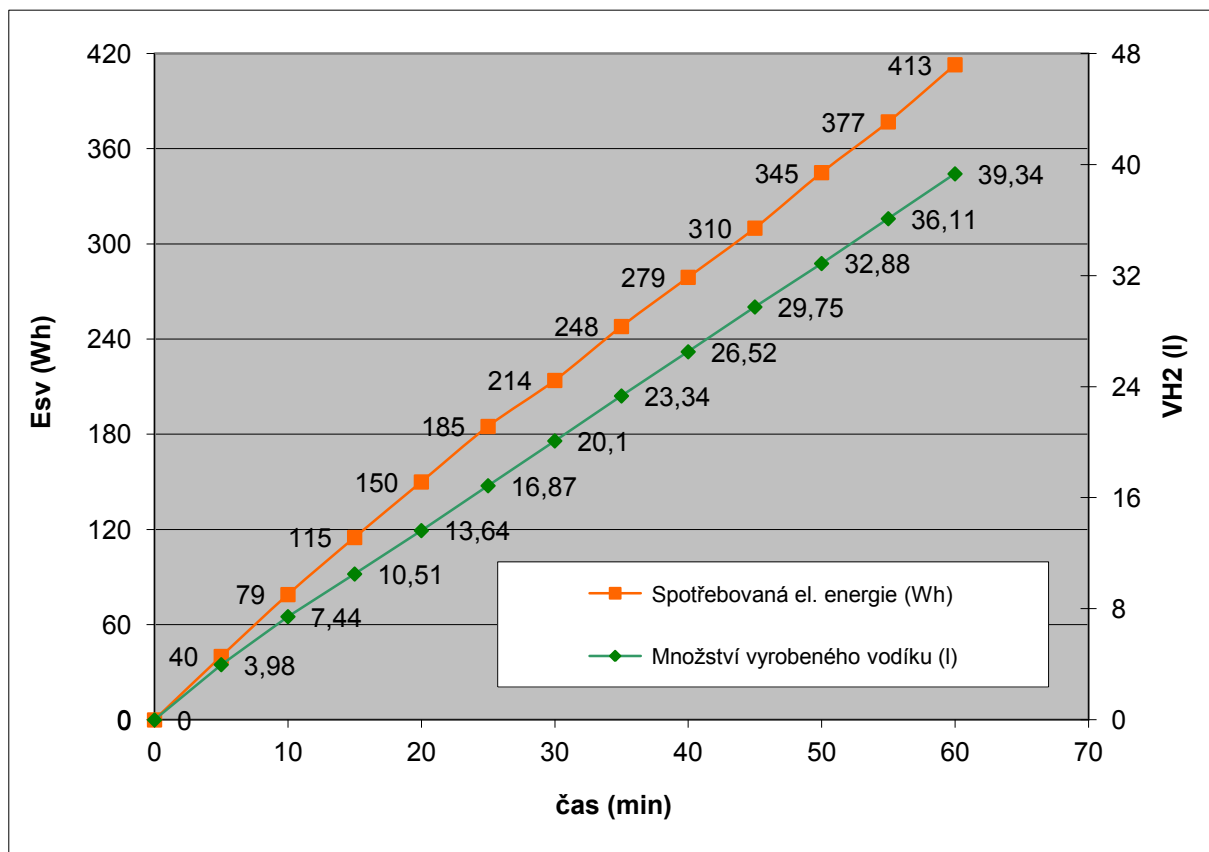
Graf 2.1 Časová závislost el. energie elektrolyzéru

V první části grafu 2.1 je znázorněn proces zahřívání elektrolyzéru, který trval asi 10 minut. V tomto intervalu lze vidět pozvolný nárůst spotřeby elektrické energie, který byl měřen. V intervalu od 10 – 13 minut lze vidět proces tlakování a také větší nárůst spotřeby elektrické energie.

Posledním bodem byla výroba vodíku. Po natlakování byl započat proces výroby a ukládání do tlakových lahví. Otevřením ventilů došlo k poklesu tlaku na elektrolyzáru na hodnotu 317 kPa.. To bylo způsobeno tím, že lahve nebyly zcela plné, tudíž tlak poklesl na hodnotu odpovídající množství plynu v lahvích. Při výrobě byly měřeny hodnoty po dobu časového intervalu jedné hodiny, viz. tabulka 2.4.

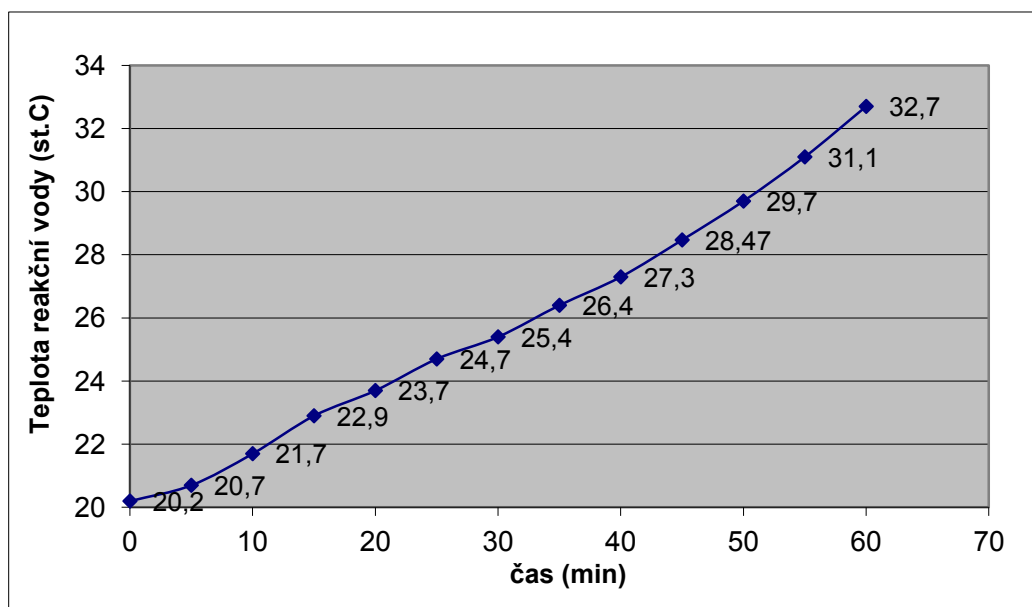
Tabulka 2.4 Výroba vodíku elektrolyzou vody

| t (min) | T _{voda} (°C) | V _{H₂} (l) | Q (l/min) | E _{sv} (Wh) |
|---------|------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------|
| 0 | 20,2 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 20,7 | 3,98 | 0,7 | 40 |
| 10 | 21,7 | 7,44 | 0,65 | 79 |
| 15 | 22,9 | 10,51 | 0,61 | 115 |
| 20 | 23,7 | 13,64 | 0,67 | 150 |
| 25 | 24,7 | 16,87 | 0,66 | 185 |
| 30 | 25,4 | 20,1 | 0,68 | 214 |
| 35 | 26,4 | 23,34 | 0,68 | 248 |
| 40 | 27,3 | 26,52 | 0,67 | 279 |
| 45 | 28,47 | 29,75 | 0,68 | 310 |
| 50 | 29,7 | 32,88 | 0,66 | 345 |
| 55 | 31,1 | 36,11 | 0,68 | 377 |
| 60 | 32,7 | 39,34 | 0,68 | 413 |



Graf 2.2 Závislost spotřeby el. energie na množství vyrobeného vodíku

Z grafu 2.2 vyplývá, že množství vyrobeného vodíku v intervalu jedné hodiny činí 39,34 l. Spotřeba elektrické energie po dobu tohoto procesu dosáhla hodnoty 413 Wh a průtok se pohyboval v rozmezí od 0,61 – 0,7 litry za minutu. V následujícím grafu 2.3 je znázorněna teplota reakční vody, která při výrobě vodíku kolovala elektrolyzérem a zahřívala se. Za dobu jedné hodiny dosáhla hodnoty 32,7 °C. Průměrná teplota reakční vody je 25,8 °C.



Graf 2.3 Časová závislost teploty reakční vody

2.3.2 Výroba vodíku pro různé teploty reakční vody a různé výstupní tlaky vodíku

V této části se jednalo o experimentální měření, které probíhalo pro dvě různé teploty reakční vody a dva různé tlaky. Ve výsledku vznikly čtyři varianty měření, které byly zaznamenány do tabulek a vyneseny grafické závislosti těchto naměřených hodnot. Ve všech měřeních byla zaznamenávána vlastní spotřeba elektrické energie elektrolyzéru, množství vyrobeného vodíku a z něj vypočteno ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku.

Na následující stránce jsou zobrazeny tabulky pro první dvě varianty měření. První variantu znázorňuje tabulka 2.5, ve které jsou zaznamenány měřené veličiny pro teplotu reakční vody 45 °C a výstupní tlak vodíku 1379 kPa. Druhou variantou měření bylo nastavení teploty reakční vody na 5 °C a výstupní tlak vodíku také na 1379 kPa (viz. Tabulka 2.6) V obou variantách měření probíhalo v intervalu jedné hodiny a hodnoty byly zaznamenávány po 3 minutách.

Z tabulek lze vidět, že množství vyrobeného vodíku se téměř neliší, tudíž i ekvivalentní množství energie v tomto vodíku je téměř totožné. Rozdíl však nastává ve vlastní spotřebě elektrické energie, což se projeví na celkové účinnosti těchto dvou procesů.

Tabulka 2.5 Naměřené hodnoty pro teplotu 45 °C a tlak 1379 kPa

| t (min) | E _{SV} (Wh) | V _{H2} (l) | E _{H2} (Wh) |
|---------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 29 | 1,9 | 5,59 |
| 6 | 48 | 4 | 11,76 |
| 9 | 73 | 6,13 | 18,03 |
| 12 | 98 | 8,17 | 24,03 |
| 15 | 114 | 10,23 | 30,09 |
| 18 | 138 | 12,29 | 36,15 |
| 21 | 156 | 14,3 | 42,06 |
| 24 | 175 | 16,3 | 47,94 |
| 27 | 196 | 18,31 | 53,85 |
| 30 | 211 | 20,32 | 59,76 |
| 33 | 238 | 22,34 | 65,71 |
| 36 | 254 | 24,4 | 71,76 |
| 39 | 269 | 26,38 | 77,59 |
| 42 | 293 | 28,4 | 83,53 |
| 45 | 311 | 30,41 | 89,44 |
| 48 | 327 | 32,44 | 95,41 |
| 51 | 350 | 34,47 | 101,38 |
| 54 | 366 | 36,51 | 107,38 |
| 57 | 381 | 38,51 | 113,26 |
| 60 | 405 | 40,53 | 119,21 |

Tabulka 2.6 Naměřené hodnoty pro teplotu 5 °C a tlak 1379 kPa

| t (min) | E _{SV} (Wh) | V _{H2} (l) | E _{H2} (Wh) |
|---------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 26 | 1,95 | 5,74 |
| 6 | 54 | 4 | 11,76 |
| 9 | 85 | 6,06 | 17,82 |
| 12 | 105 | 8,08 | 23,76 |
| 15 | 132 | 10,11 | 29,74 |
| 18 | 152 | 12,08 | 35,53 |
| 21 | 178 | 14,11 | 41,50 |
| 24 | 197 | 16,1 | 47,35 |
| 27 | 224 | 18,13 | 53,32 |
| 30 | 242 | 20,15 | 59,26 |
| 33 | 262 | 22,15 | 65,15 |
| 36 | 288 | 24,22 | 71,23 |
| 39 | 313 | 26,32 | 77,41 |
| 42 | 331 | 28,2 | 82,94 |
| 45 | 351 | 30,23 | 88,91 |
| 48 | 370 | 32,24 | 94,82 |
| 51 | 396 | 34,21 | 100,62 |
| 54 | 414 | 36,14 | 106,29 |
| 57 | 432 | 37,03 | 108,91 |
| 60 | 458 | 40,05 | 117,79 |

Zbylé dvě varianty měření jsou zobrazeny v tabulkách 2.7 a 2.8. V pořadí třetí varianta byla pro teplotu reakční vody 45 °C a výstupní tlak vodíku 300 kPa. Poslední, čtvrtá varianta byla pro teplotu reakční vody 5 °C a výstupní tlak vodíku 300kPa. Zde byly hodnoty zaznamenávány po 5 minutách v intervalu jedné hodiny.

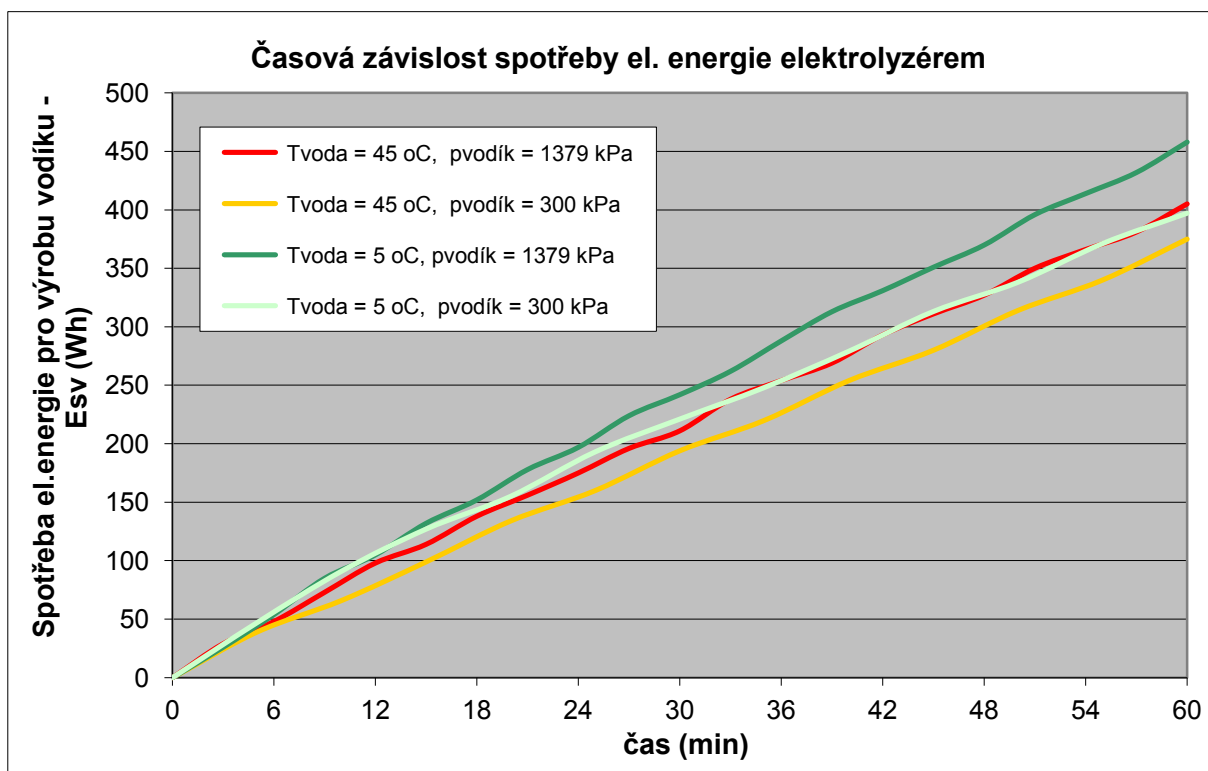
Tabulka 2.7 Naměřené hodnoty pro teplotu 45 °C a tlak 300 kPa

| t (min) | E_{sv} (Wh) | V_{H2} (l) | E_{H2} (Wh) |
|----------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 39 | 1,85 | 5,44 |
| 10 | 66 | 5,03 | 14,79 |
| 15 | 99 | 7,96 | 23,41 |
| 20 | 134 | 11,38 | 33,47 |
| 25 | 160 | 14,75 | 43,38 |
| 30 | 194 | 17,57 | 51,68 |
| 35 | 220 | 20,5 | 60,29 |
| 40 | 254 | 23,8 | 70,00 |
| 45 | 280 | 26,7 | 78,53 |
| 50 | 314 | 29,5 | 86,76 |
| 55 | 340 | 32,4 | 95,29 |
| 60 | 375 | 35,12 | 103,29 |

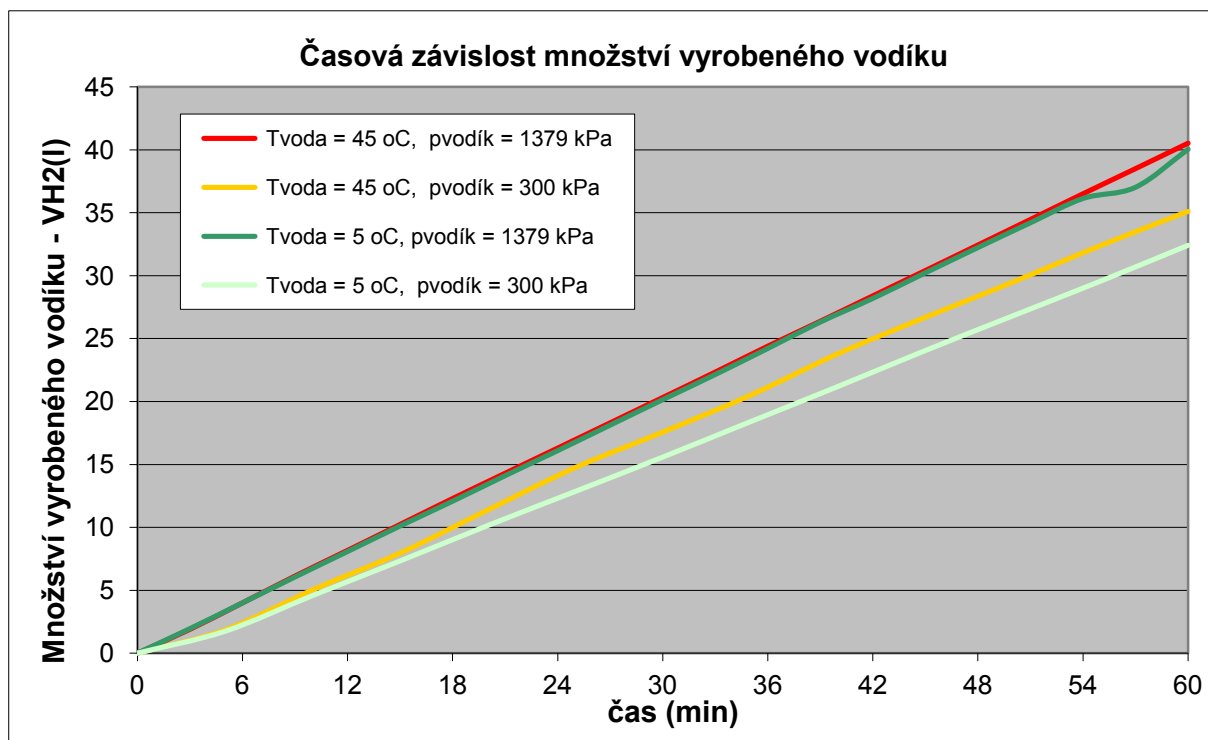
Tabulka 2.8 Naměřené hodnoty pro teplotu 5 °C a tlak 300 kPa

| t (min) | E_{sv} (Wh) | V_{H2} (l) | E_{H2} (Wh) |
|----------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 47 | 1,74 | 5,12 |
| 10 | 91 | 4,58 | 13,47 |
| 15 | 127 | 7,33 | 21,56 |
| 20 | 155 | 10,14 | 29,82 |
| 25 | 193 | 12,85 | 37,79 |
| 30 | 221 | 15,58 | 45,82 |
| 35 | 248 | 18,39 | 54,09 |
| 40 | 279 | 21,19 | 62,32 |
| 45 | 313 | 24,05 | 70,73 |
| 50 | 338 | 26,81 | 78,85 |
| 55 | 371 | 29,56 | 86,94 |
| 60 | 397 | 32,41 | 95,32 |

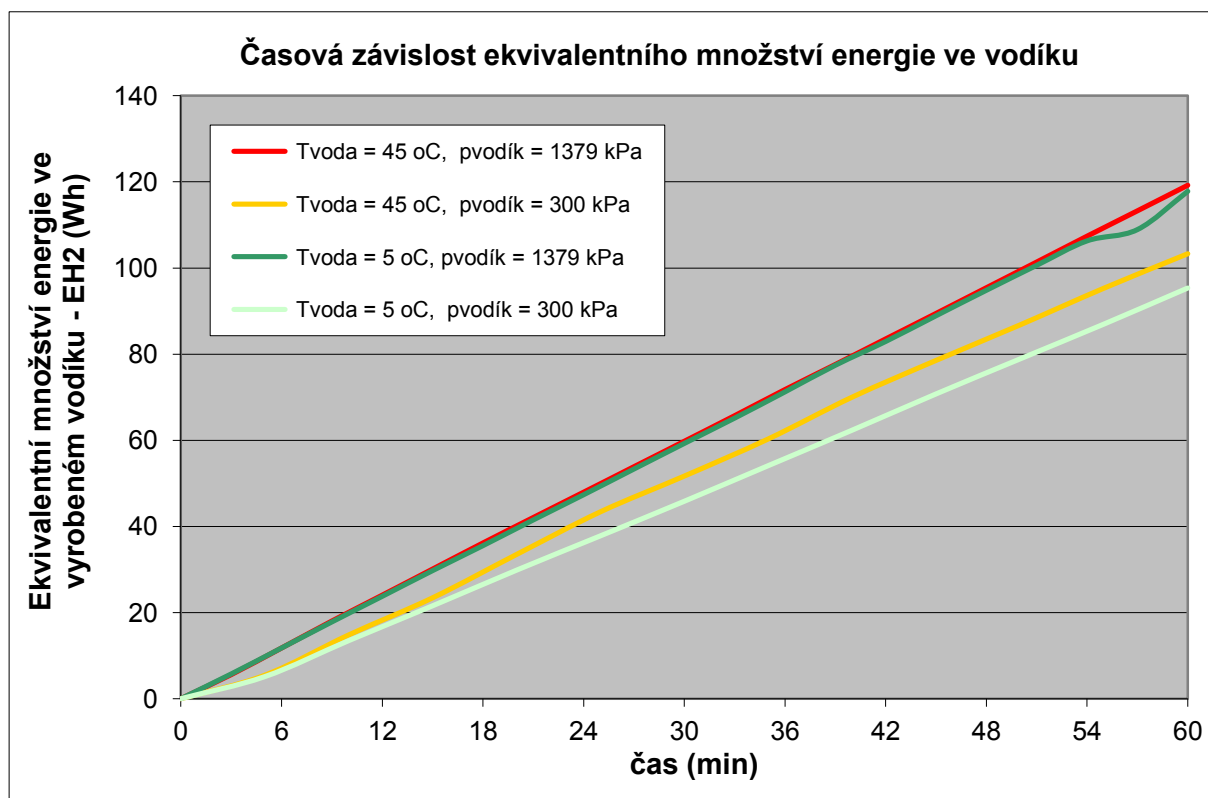
Při tlaku 300 kPa a různých teplotách reakční vody je již patrný rozdíl v množství vyrobeného vodíku a tudíž i množství ekvivalentní energie v něm obsažené. Vlastní spotřeba elektrické energie je taktéž rozdílná ale ne tak patrná jako v předešlém případě, kdy byl výstupní tlak vodíku nastaven na 1379 kPa.



Graf 2.4 Časová závislost spotřeby el. energie elektrolyzérem



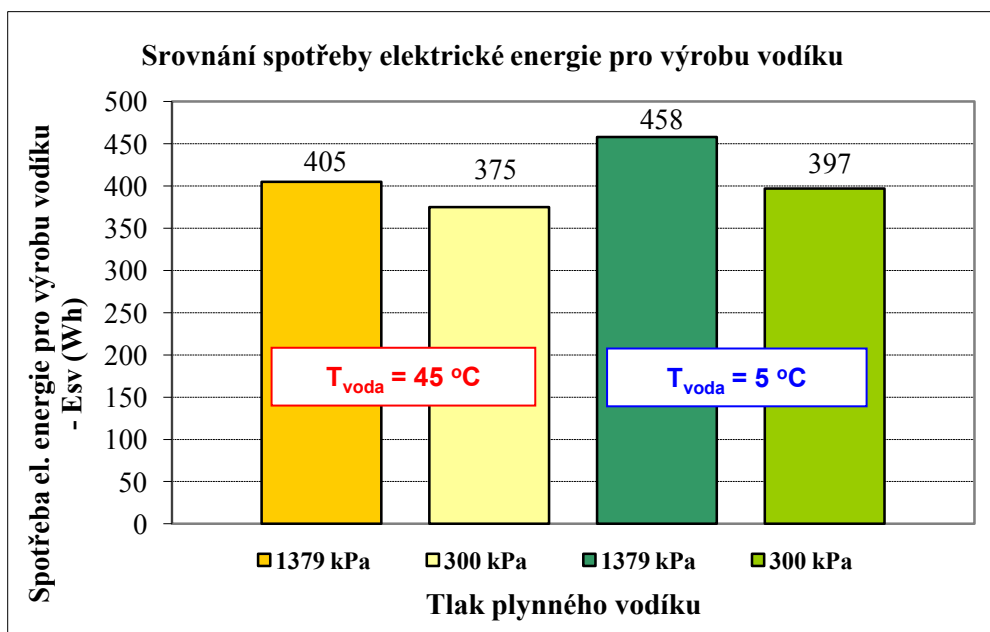
Graf 2.5 Časová závislost množství vyrobeného vodíku



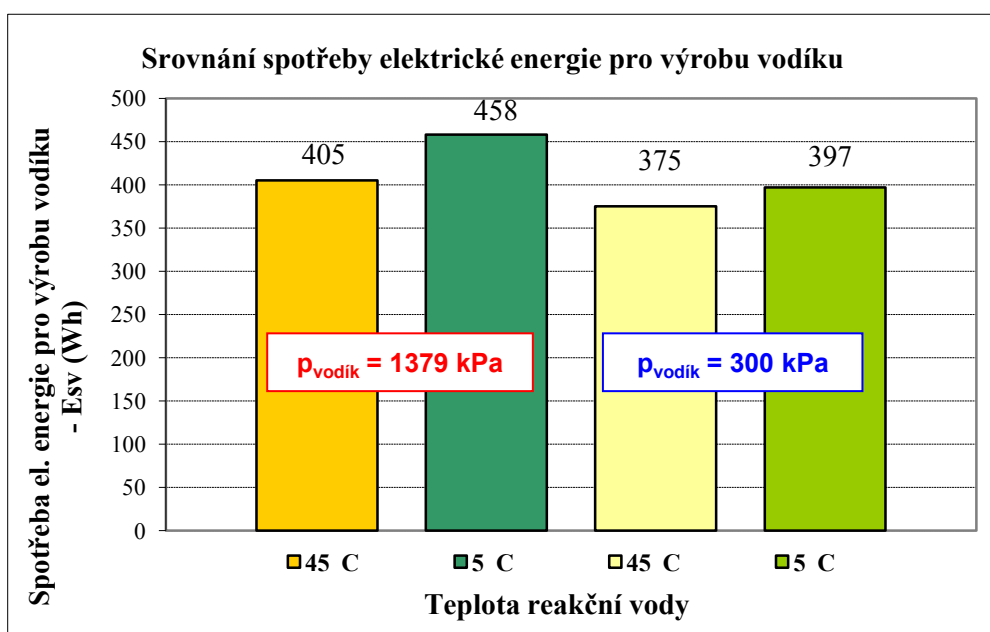
Graf 2.6 Časová závislost ekvivalentního množství energie ve vodíku

Z časové závislosti spotřeby el. energie elektrolyzérem (graf 2.4) lze vidět, že největší spotřeba elektrické energie pro výrobu vodíku byla při teplotě reakční vody 5 °C a výstupním tlaku vodíku 1379 kPa, činila 458 Wh. Naopak nejmenší spotřeba elektrické energie byl při teplotě reakční vody 45 °C a výstupním tlaku vodíku 300 kPa, činila 375 Wh. Pro zbylé dvě varianty reakční teploty a výstupního tlaku byl spotřeba 397 a 405 Wh.

Z časové závislosti množství vyrobeného vodíku (graf 2.5) lze vidět, že pro výstupní tlak 1379 kPa a teploty reakční vody 5 a 45 °C se množství vyrobeného vodíku téměř neliší. Pro výstupní tlak 300 kPa a teploty reakční vody 5 a 45 °C jsou již patrné rozdíly. Nedosahují tak vysokého množství jako v předchozím případě a liší se také v množství při různých teplotách. Tomu odpovídá také časová závislost ekvivalentního množství energie ve vodíku (graf 2.6), která je vypočtena z údajů o množství vyrobeného vodíku.



Graf 2.7 Srovnání spotřeby el. energie v závislosti na tlaku



Graf 2.8 Srovnání spotřeby el. energie v závislosti na teplotě

Spotřeba elektrické energie pro výrobu vodíku je také vynesena v předchozích dvou sloupcových grafech (graf 2.7 a 2.8). První graf je vynesena v závislosti na výstupních tlacích plynného vodíku a druhý na teplotách reakční vody. Grafy jsou stejně barevně sladěny, aby byla patrná stejná spotřeba rozdělená vždy po teplotách nebo tlacích.

3 Využití vodíku v palivových článcích k výrobě elektrické energie

3.1 Palivové články

Palivový článek je zařízení, ve kterém dochází k přímé přeměně chemické energie vázané v palivu na energii elektrickou se zanedbatelnou produkcí emisí. Někdy se však mluví o technologii s nulovými emisemi. Toto tvrzení nemusí být vždy správné, neboť musíme brát ohled na původ paliva. Pokud budeme brát v úvahu palivový článek, jehož palivovým plynem je vodík můžeme mluvit o technologii s nulovými emisemi. Odpadní látkou v tomto případě je čistá voda. Pokud však budeme mít na mysli palivový článek využívající fosilní paliva, např. zemní plyn, nedá se již mluvit o technologii s nulovými emisemi. Avšak porovnáme-li klasické spalovací zařízení spalující zemní plyn s palivovým článkem provozovaným na zemní plyn bude bezesporu technologií s nižší produkcí emisí. A samozřejmě také díky vysoké účinnosti přeměny energie bude na tom palivový článek lépe.[13]

3.2 Typy palivových článků

Různé typy palivových článků se dělí především podle typu použitého elektrolytu a provozní teplotou. Podle těchto kritérií je dán způsob provozu, příprava paliva a také konstrukční uspořádání, která jsou pro každý typ palivových článků jiná.

3.2.1 Vysokoteplotní palivové články

Vysokoteplotní palivové články pracují při teplotách vyšších než 600 °C (1 100 F). Díky těmto vysokým teplotám vzniká samovolný vnitřní reforming lehkých uhlovodíkových plynů, např. metan – na vodík a uhlík za přítomnosti vody. Dostatek tepla pro proces parního reformingu poskytují reakce probíhající na anodě za podpory niklového katalyzátoru. Samovolný vnitřní reforming je výhodou, neboť umožňuje palivovému článku zpracovávat i jiná paliva než je vodík, aniž by potřeboval samostatné zařízení na zpracování paliva. Tím se zvyšuje účinnost systému s palivovým článkem až o 15%. Na druhou stranu, s rostoucí provozní teplotou článku klesá energie uvolněná při elektrochemické reakci. Vysokoteplotní palivové články produkují také vysokopotenciální odpadní teplo, které může být využito pro účely kogenerace.[12]

U vysokoteplotních palivových článků může docházet k materiálovým poruchám. Výběrem vhodného materiálu se dá těmto poruchám předcházet. Pouze málo materiálů dokáže pracovat po dlouhou dobu s vysokými teplotami, aniž by se projevila jejich degradace. Kvůli vysokým provozním teplotám nejsou tyto palivové články schopny rychlého startu. S ohledem na tyto kritéria se vysokoteplotní palivové články začali zaměřovat na aplikace ve stacionárních elektrárnách, kde účinnost vnitřního reformingu a výhody kogenerace převažují nevýhodami pomalých startů a poruchovosti použitých materiálů.[12]

Mezi nejznámější vysokoteplotní palivové články patří:

- a) Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitů (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)
- b) Palivové články s elektrolytem na bázi pevných oxidů (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)

3.2.2 Nízkoteplotní palivové články

Nízkoteplotní palivové články pracují s teplotami nižšími než 250 °C (480 F). Z důvodu takto nízkých provozních teplot není možný vnitřní reforming paliva, a proto je vyžadován vnější zdroj vodíku. Na druhou stranu netrpí tak velkou poruchovostí konstrukčních materiálů a mají značně rychlý rozběh zařízení. Tohoto se zdárně využívá v mobilních aplikacích.[12]

Mezi nejznámější nízkoteplotní palivové články patří:

- a) Alkalické palivové články (AFC - Alkaline Fuel Cells)
- b) Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells)
- c) Palivové články s protonovou membránou (PEM FC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- d) Palivové články s přímým zpracováním methanolu (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells)

3.3 Konstrukce palivového článku typu PEM

Palivový článek typu PEM se skládá z membránového uskupení (MEA – Membrane Electrode Assembly), a z desek s kanálky sloužící k rozvodu reakčních plynů (FFP – Flow Field Plate, někdy se označují také jako BP – Bipolar Plates). Vše je chlazeno chladícím okruhem s médiem (CC – Cooling Circuit). Dále z těsnění (Sealing) a z koncových desek s elektrodami (EP – End Plate).[14]

a) Membránové uskupení (MEA)

Toto je nejdůležitější část palivového článku, neboť v ní probíhají veškeré důležité chemické reakce. Skládá se z protonové membrány, katalyzátorů a elektrod, které tvoří vnější část článku. Protonová membrána – elektrolyt (PEM – Proton Exchange Membrane) je tvořena pevným filmem o tloušťce 50 – 200 μm. Má kyselý charakter, protože je tvořen tetrafluoruhlenovými fluoro-uhlíkovými polymery s řetězcem končícím skupinou siřičitanových kyselin (SO_3^{2-}). Elektrolyt je po obou stranách pokryt tenkou vrstvou katalyzátoru, který podporuje chemickou reakci, aniž by byl spotřebován. Jako materiál se používá platina či nikl, neboť mají vysokou elektro-katalytickou činnost, elektrickou vodivost a chemickou stabilitu. Elektrody (GDL – Gas Diffusion Layer) jsou tvořeny papírem s uhlíkovými vlákny. Je porézní, hydrofobní (odpužující vodu), vodivý a nekorodující, s tloušťkou desetin mm. Poréznost umožňuje elektrodám propouštět reakční plyny. Na straně anody palivový plyn (vodík, metan) a na straně katody oxysličovací plyn (vzduch, kyslík). Elektrody také slouží k rovnoměrné plošné hustotě toku vodíkových molekul při zásobování protonové membrány palivem.[14]

b) Desky s kanálky pro rozvod reakčních plynů (FFP)

Jsou vyrobeny s grafitu a vybaveny kanálky serpentinovitého tvaru, které maximalizují kontakt plynu s membránovým uspořádáním. Grafit je nejčastěji používaným materiálem díky jeho nízké kontaminaci, vynikající vodivosti a nízkým nákladům. Kanálky na elektrodách se liší. Anodová strana má větší hustotu kanálků pro vyšší využití vodíku vzhledem k jeho obtížnější energetické a ekonomické dostupnosti. Katodová strana je vybavena kanálky pro rozvod chladícího média. Aby nedošlo ke smíšení chladícího média a reakčních plynů sousedních dvou článků, musí být tento spoj vybaven elektricky vodivým těsněním.[14]

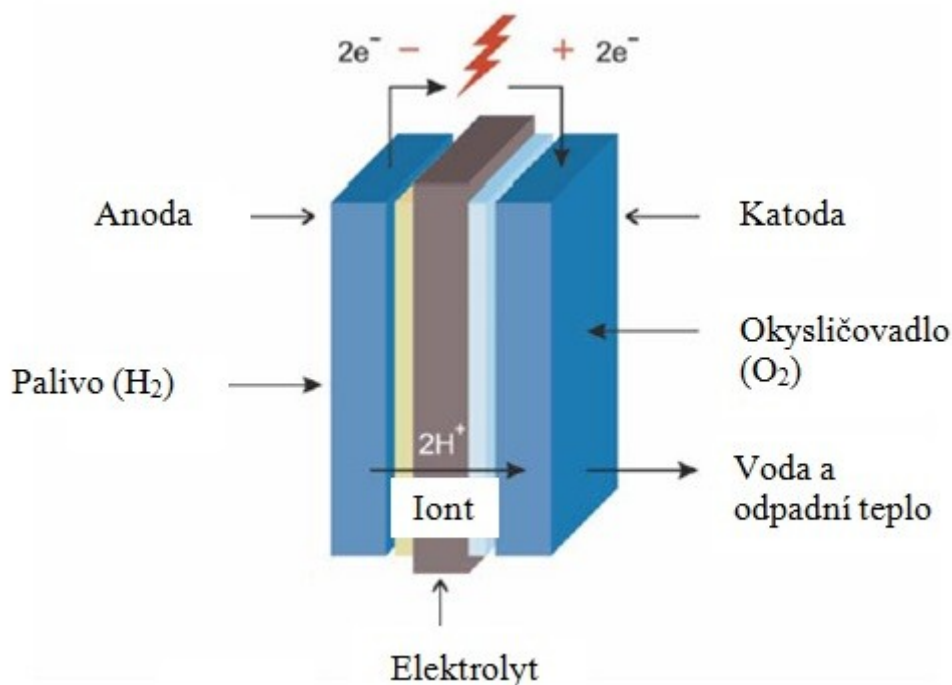
c) Chladicí okruh

V chladicím okruhu, pro jednotky kilowattů a výše, se používá demineralizovaná voda, díky jejímu vysokému měrnému tepelnému skupenství. Pro menší výkony postačí jako chladicí médium okolní vzduch.[14]

d) Koncové desky s elektrodami

Jedná se o vodivé desky na bázi oceli se zabudovanými koncovými elektrodami s výstupními svorkami článku. Pro získání lepších elektrických parametrů se dají uchytit pomocí šroubů, čímž dojde k jejich stažení a tím k získání větších stykových ploch, vyvedení elektrického výkonu a chlazení elektrod.[14]

3.4 Princip funkce palivového článku typu PEM



Obrázek 3.1 Princip palivového článku typu PEM

Na anodu palivového článku je dodáván vodík ve formě molekul H_2 jako palivový plyn. Současně je na straně katody dodáván kyslík ve formě molekul O_2 jako okysličovadlo. Při styku molekul vodíku H_2 s platinovým katalyzátorem vzniká na povrchu elektrolytu reakce, při které dochází k rozkladu těchto molekul na atomy H, které jsou nadále štěpeny na protony H^+ a elektrony e^- . Elektrony dále prostupují přes externí elektrickou zátěž a jsou přijímány na katodě atomy kyslíku za vzniku iontu O^{2-} , které vznikly štěpením molekul kyslíku O_2 za pomoci platinového katalyzátoru. Přes protonovou membránu palivového článku jsou schopny projít pouze kladně nabitě vodíkové protony. Ty jsou na straně katody přitahovány kyslíkovými ionty, tím tak vzniká reakce, do které vstupují protony H^+ a anion O^{2-} (viz. Obrázek 3.1).

Palivové články mohou fungovat s různými druhy paliv a oxidačních plynů. Nejvíce se však, jako palivo, osvědčil vodík, který má větší schopnost reakce, než ostatní paliva. Dokonce palivové články, jenž pracují s uhlovodíky či alkoholy, nejdříve rozkládají palivo na vodík a až poté dochází k samotné reakci. Jako oxidační plyn se nejvíce osvědčil kyslík, neboť má vysokou reakční schopnost a dostatečné procentuální zastoupení ve vzduchu.[5]

Obecná rovnice reakce vodíkového palivového článku typu PEM:



Reakce probíhající na anodě:



elektrolytem procházení protony vodíku (ionty) $4H^+$

externím elektrickým obvodem procházejí elektrony $4e^-$

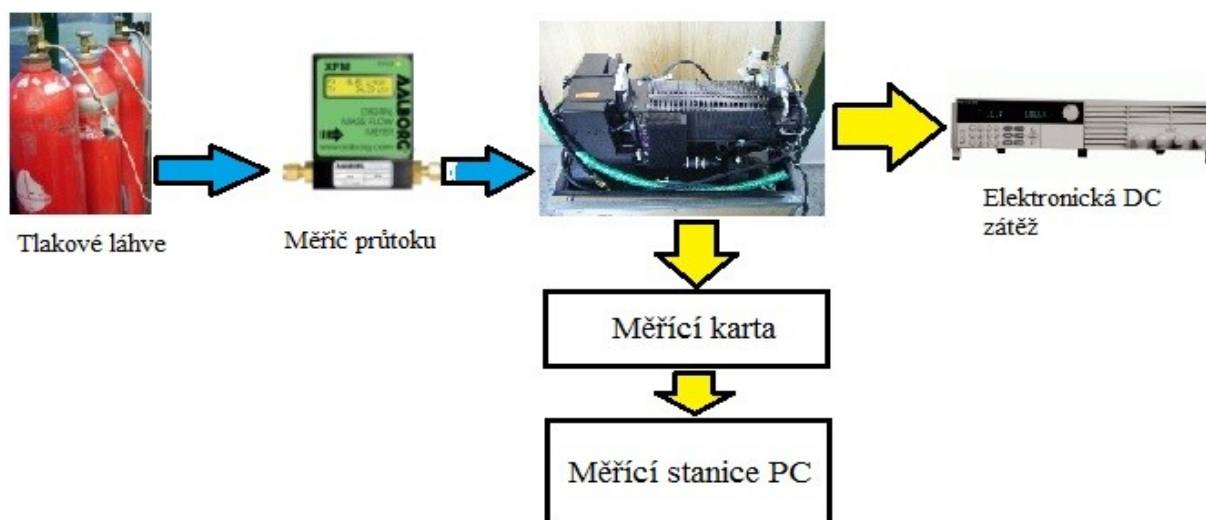
Reakce probíhající na katodě:



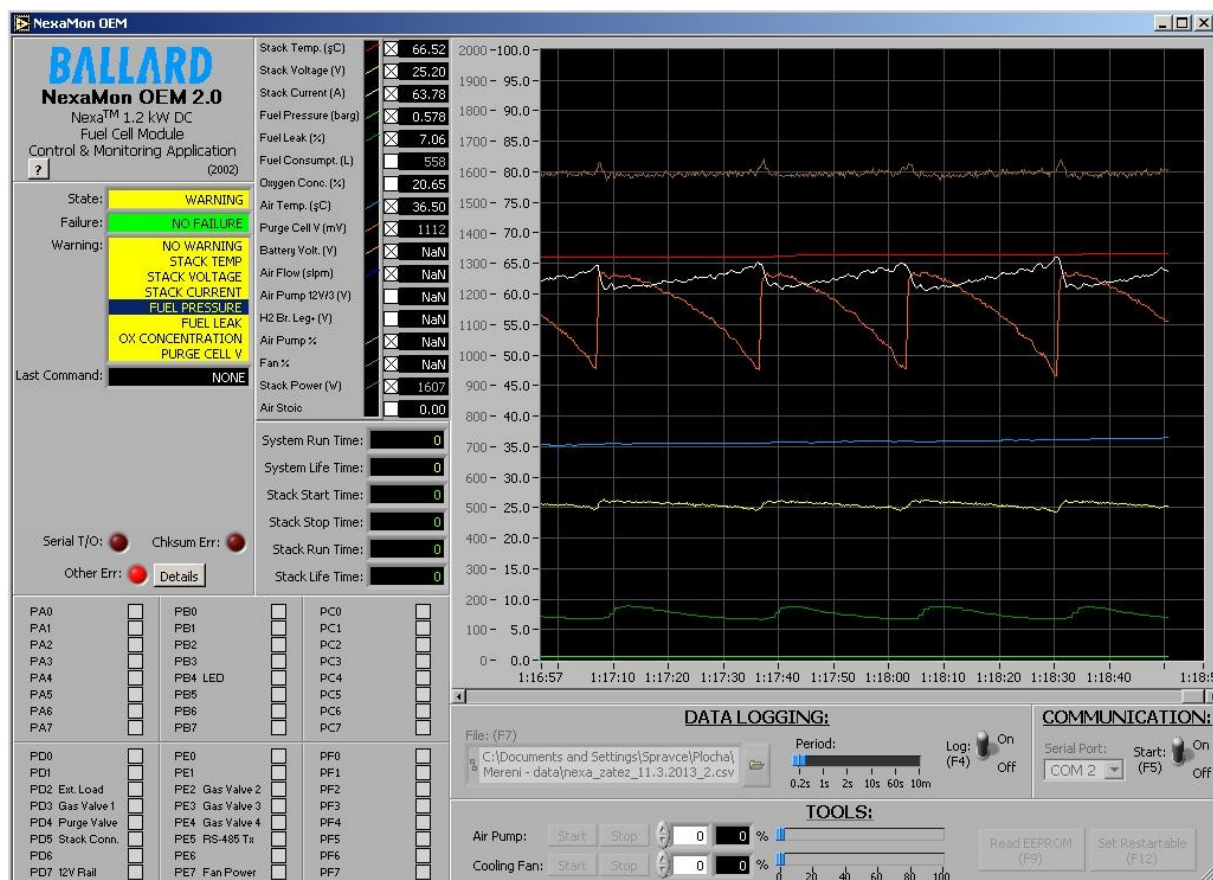
3.5 Měření na modulu NEXA

K výrobě elektrické energie z vodíku byl využit modul palivových článků NEXA od kanadské firmy Ballard, která je světoznámá na trhu a vyniká zejména v palivových člancích typu PEM. Na tomto modulu byly proměřeny některé základní charakteristiky a byla provedena také termovizní měření.

Z tlakových lahví byl dodáván vodík do modulu NEXA přes průtokoměr, kde se odečítalo množství průchozího vodíku. Modul palivových článků byl připojen na stejnosměrnou elektronickou zátěž o maximální hodnotě 1200W, kde byly nastavovány různá zatížení. Tato zátěž byla propojena pomocí napěťových a proudových čidel LEM s měřicí kartou, díky které byli vyhodnocovány elektrické i neelektrické veličiny na měřicí stanici, kterou bylo PC se softwarem NexaMon OEM (viz. Obrázek 3.3) dodávaným přímo k modulu palivových článků. Vše znázorňuje obrázek 3.2 Elektrické a chemické části jsou opět barevně odděleny.



Obrázek 3.2 Blokové schéma výroby vodíku na modulu NEXA



Obrázek 3.3 Software Nexa OEM

3.5.1 Spotřeba vodíku v modulu NEXA – měření základních charakteristik

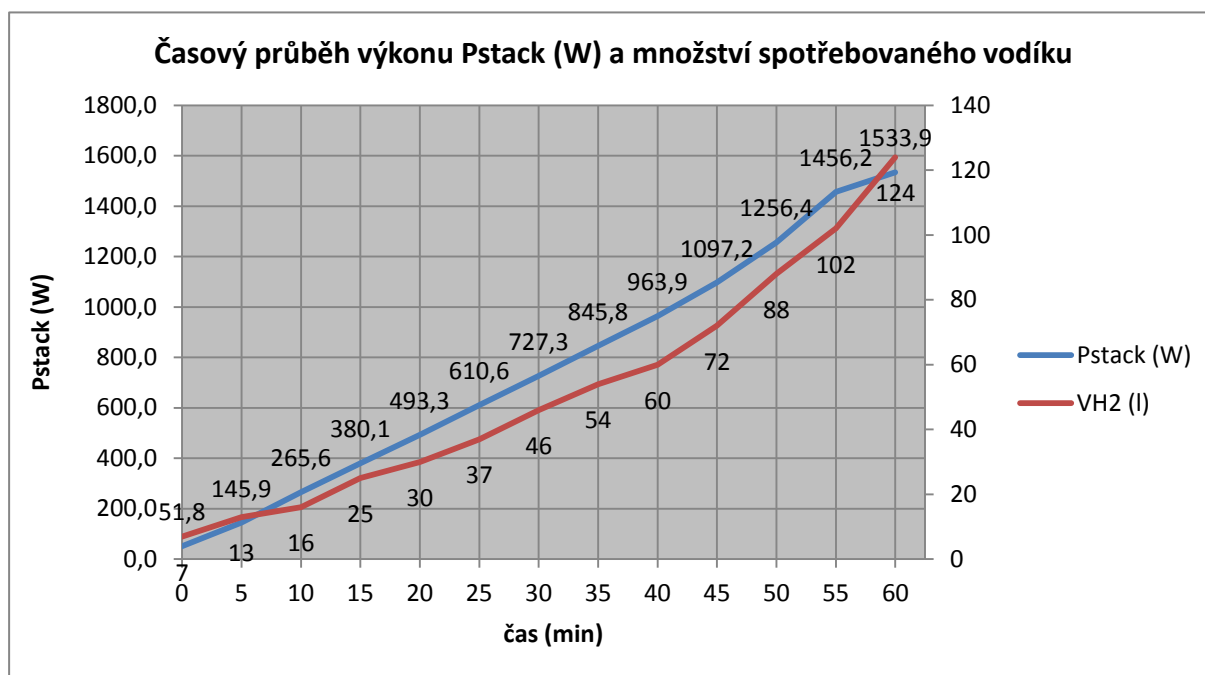
Měření probíhalo v laboratoři palivových článků VŠB –TU Ostrava. Nejprve byla změřena teplota chladicího vzduchu před zahájením měření, která byla 21,63°C. Po připojení elektronické zátěže byla nastavena hodnota 0W a spuštěn modul Nexa. Po prvních 5-ti minutách, kdy modul běžel naprázdno byl dostatečně zahřátý a mohlo se tak začít postupně nastavovat zatížení v intervalu 100 - 1200W po 100W. Maximální udávaný výkon modulu je totiž 1200W. Každých 5 minut byly odečteny okamžité hodnoty pro danou zátěž. Mezi tím přes měřicí čidla LEM a měřicí kartu byly na PC zaznamenávány hodnoty s vzorkovací frekvencí $f_s=0,2s^{-1}$. Celkový interval měření při zatížení byl jedna hodina a po tuto dobu bylo zaznamenáno 18000 vzorků, které byli z programu NexaMom převedeny do MS excelu a dále zpracovány. Měření charakteristik probíhalo pouze vzestupně od minima do maxima výkonu modulu. Charakteristiky se dají měřit také sestupně od maxima do minima výkonu, kde se projeví rozdíly kvůli počáteční teplotě modulu, který je již zahřátý. Toto měření ale nebylo prováděno, proto nebude dále zmiňováno.

Zároveň při měření elektrických veličin, důležitých pro vynesení charakteristik bylo odečítáno množství spotřebovaného vodíku, průtok vodíku a bylo pořizovány snímky z termo kamery, jež budou zhodnoceny v další podkapitole.

Hodnoty U_{stack} a I_{stack} jsou zprůměrovány v MS excelu ze všech hodnot naměřených pomocí měřicí karty a PC. Hodnota P_{stack} je pak součinem hodnot U_{stack} a I_{stack} . Veškeré hodnoty jsou znázorněny v následujících grafech, tzv statických charakteristikách. Průtok vodíku se vyšplhal na 21,3 l/min (viz. Tabulka 3.1).

Tabulka 3.1 Naměřené hodnoty modul NEXA

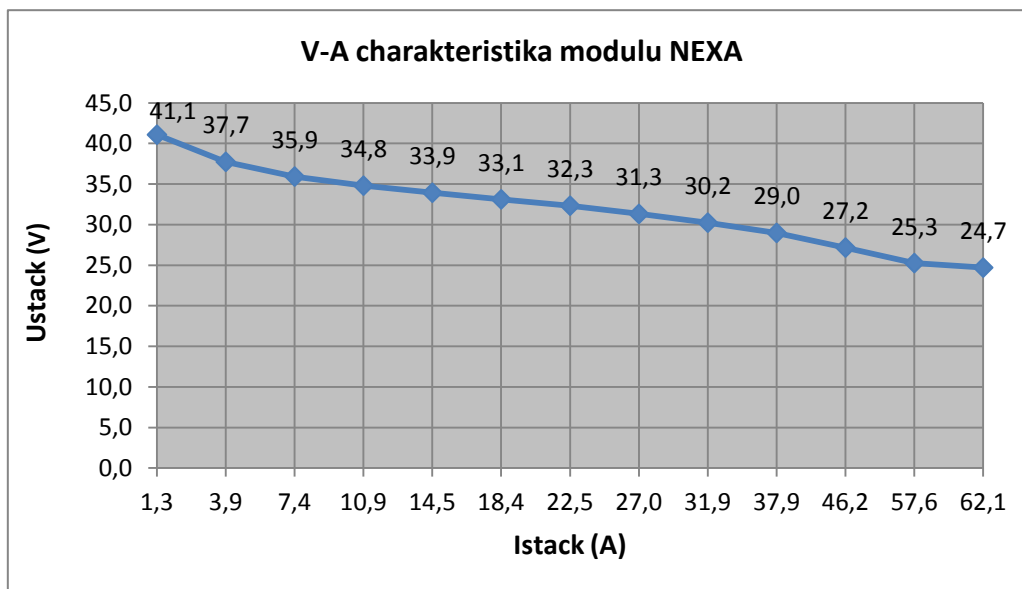
| t (min) | U_{stack} (V) | I_{stack} (A) | P_{stack} (W) | $P_{zátěž}$ (W) | V_{H_2} (l) | Q (l/min) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|
| 0 | 41,1 | 1,3 | 51,8 | 0 | 7 | 0,07 |
| 5 | 37,7 | 3,9 | 145,9 | 100 | 13 | 1,9 |
| 10 | 35,9 | 7,4 | 265,6 | 200 | 16 | 3,3 |
| 15 | 34,8 | 10,9 | 380,1 | 300 | 25 | 4,8 |
| 20 | 33,9 | 14,5 | 493,3 | 400 | 30 | 6,1 |
| 25 | 33,1 | 18,4 | 610,6 | 500 | 37 | 7,5 |
| 30 | 32,3 | 22,5 | 727,3 | 600 | 46 | 8,9 |
| 35 | 31,3 | 27,0 | 845,8 | 700 | 54 | 10,6 |
| 40 | 30,2 | 31,9 | 963,9 | 800 | 60 | 12,3 |
| 45 | 29,0 | 37,9 | 1097,2 | 900 | 72 | 14,4 |
| 50 | 27,2 | 46,2 | 1256,4 | 1000 | 88 | 17,5 |
| 55 | 25,3 | 57,6 | 1456,2 | 1100 | 102 | 20,7 |
| 60 | 24,7 | 62,1 | 1533,9 | 1200 | 124 | 21,3 |



Graf 3.1 Časová závislost výkonu a množství spotřebovaného vodíku

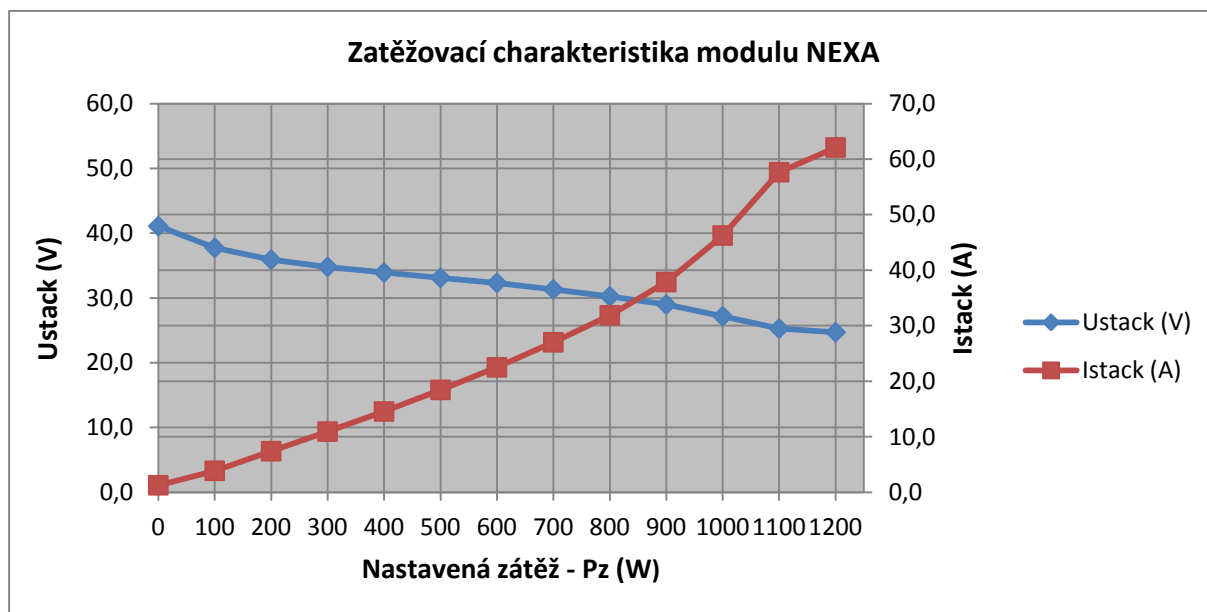
Z grafu 3.1 lze vidět stoupající výkon včetně vlastní spotřeby modulu palivových článků tak i množství spotřebovaného vodíku (V_{H_2}). Nejvyšších hodnot bylo dosahováno na konci intervalu při nastavené maximální zátěži. Hodnota výkonu činí 1533,9 W a množství vodíku 124 l.

Palivový článek typu PEM se chová jako měkký zdroj, protože zvýšíme-li zatížení poklesne napětí, jak je patrné z grafu 3.2. Charakteristika byla měřena vzestupně od 0-1200W. Napětí začíná na hodnotě 41,1 V a proudu 1,3 A, kdy modul běžel naprázdno. S postupným zvyšováním zatížení napětí kleslo až na hodnotu 24,7 V. Výrobce udává při jmenovitém výkonu napětí 26 V, což by zhruba odpovídalo, neboť hodnoty byly průměrovány a došlo tak k určité nepřesnosti.



Graf 3.2 V - A charakteristika modulu NEXA

Další důležitou charakteristikou je tzv. zátěžová charakteristika, která je znázorněna v grafu 3.3. Je to grafická závislost výstupního napětí a proudu v závislosti na výstupním výkonu dodávaném do stejnosměrné zátěže. Je patrné, že napětí klesá při zvyšování hodnot výkonu, naopak proud roste.



Graf 3.3 Zatěžovací charakteristika

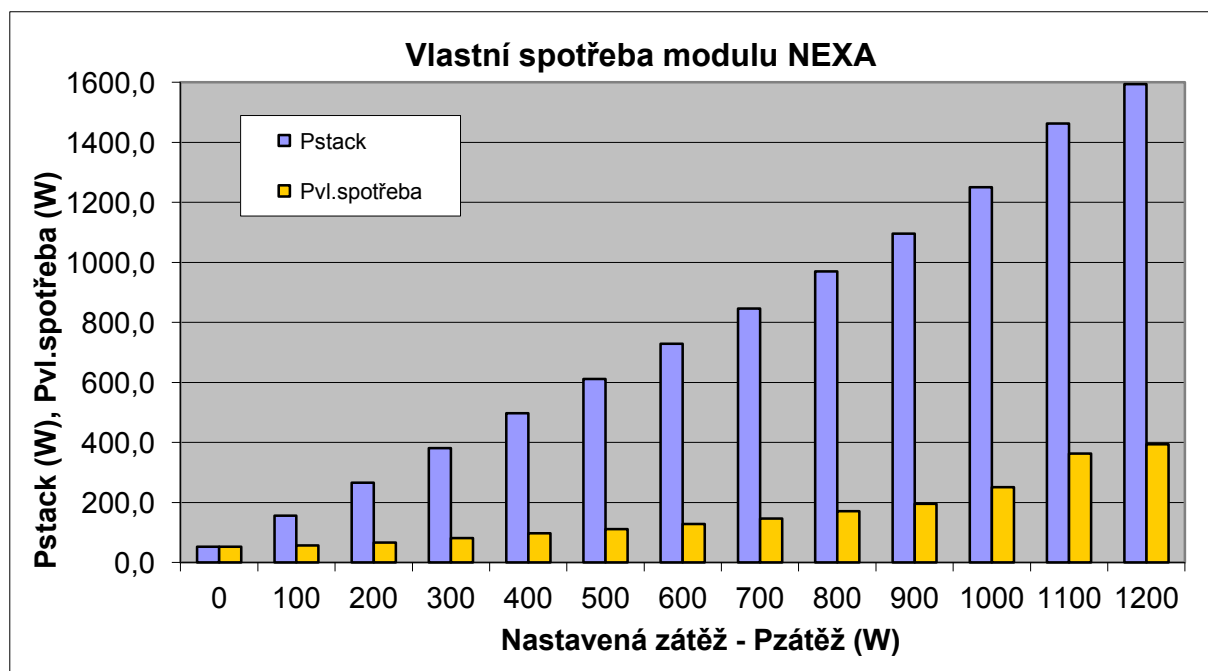
Tabulka 3.2 Vlastní spotřeba modulu NEXA

| čas (min) | $P_{\text{zátěž}}$ (W) | P_{stack} (W) | $P_{\text{vl.spotřeba}}$ (W) |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 52,2 | 52,2 |
| 10 | 100 | 156,2 | 56,2 |
| 15 | 200 | 266,0 | 66,0 |
| 20 | 300 | 380,8 | 80,8 |
| 25 | 400 | 496,7 | 96,7 |
| 30 | 500 | 610,8 | 110,8 |
| 35 | 600 | 728,5 | 128,5 |
| 40 | 700 | 846,0 | 146,0 |
| 45 | 800 | 970,3 | 170,3 |
| 50 | 900 | 1095,4 | 195,4 |
| 55 | 1000 | 1250,8 | 250,8 |
| 60 | 1100 | 1462,8 | 362,8 |
| 65 | 1200 | 1593,6 | 393,6 |

$P_{\text{zátěž}}$ (W) je nastavená zátěž na DC elektronické zátěži

P_{stack} (W) je výstupní výkon modulu NEXA včetně vlastní spotřeby. Tato hodnota odpovídá součinu okamžitých hodnot U_{stack} a I_{stack} odečtených vždy na konci 5-ti minutového intervalu.

$P_{\text{vl. spotřeba}}$ (W) je vlastní spotřeba modulu NEXA. Rozdíl hodnot P_{stack} a $P_{\text{zátěž}}$ (viz. Tabulka 3.2 a graf 3.4).



Graf 3.4 Vlastní spotřeba modulu NEXA

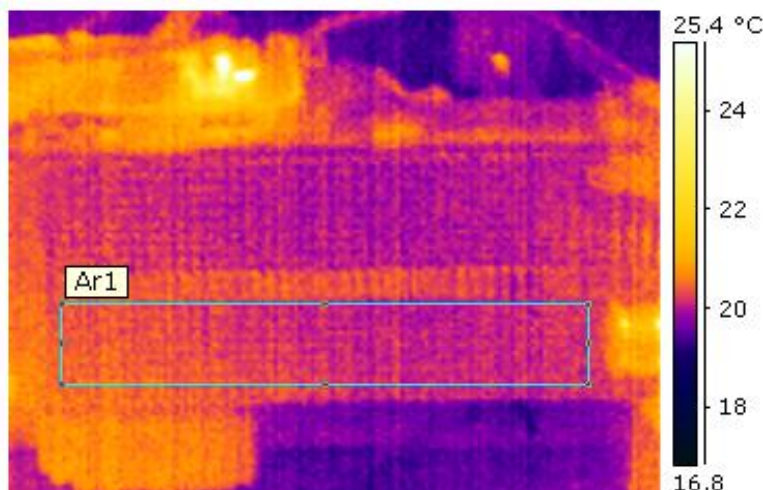
3.5.2 Spotřeba vodíku v modulu NEXA – Termovizní měření

Termovizní měření bylo prováděno na konci každého 5-ti minutového intervalu pro každou nastavenou zátěž. Měření probíhalo pomocí termokamery ThermaCAM™ E series (FLIR Systems AB, Sweden, S/N: 24307337), která je na obrázku 3.4.



Obrázek 3.4 Termokamera ThermaCAM E series

Na následujících obrázcích jsou znázorněny snímky z termokamery pro jednotlivá měření. Na snímku je vždy znázorněn modul (stack) palivových článků. Jeho horní a dolní polovina. Pro ukázkou byl vybrán snímek před zahájením měření, kdy byl modul zahřátý na teplotu okolí (Obrázek 3.5).

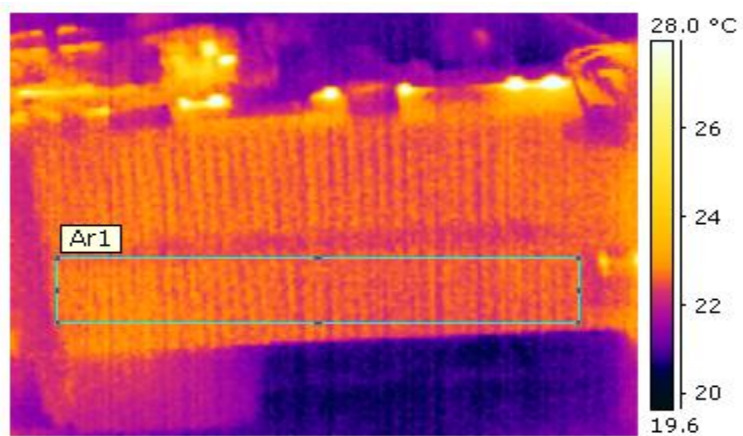


Obrázek 3.5 Snímek z termokamery před zahájením měření

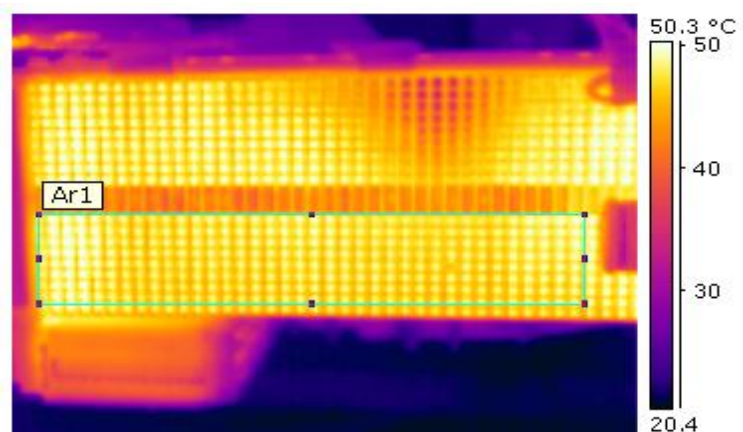
Obrázek 3.6 znázorňuje modul po prvních 5-ti minutách, kdy byla nastavena zátěž na 0 W, tudíž modul běžel naprázdno. Na snímku už je patrné zvýšení teploty a pomalé zahřívání modulu.

Obrázek 3.7 je znázorněno zatížení modulu na 600W, což je polovina maximálního. Lze vidět, že teplota značně stoupla a modul je již zahřátý.

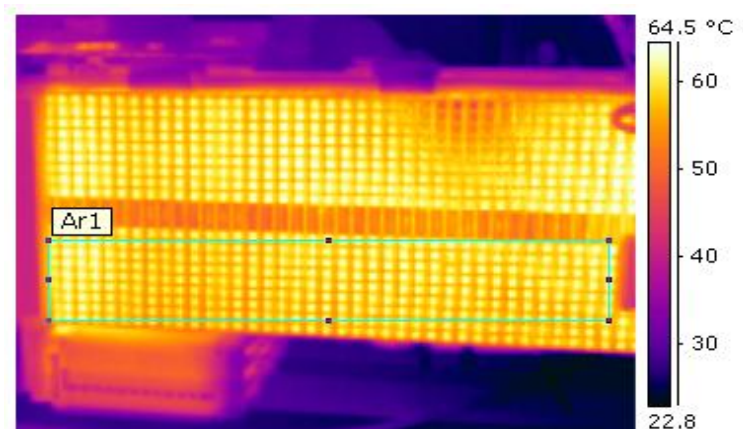
Na posledním obrázku 3.8 je vidět snímek z maximálního zatížení modulu (1200W). Tady teplota dosahuje maximálních hodnot. Dokazují to i barvy, které jsou ze všech snímků nejvýraznější, podle nichž je i vedená stupnice u každého obrázku.



Obrázek 3.6 Snímek z termokamery při běhu na prázdko



Obrázek 3.7 Snímek z termokamery při zatížení 600W



Obrázek 3.8 Snímek z termokamery při zatížení 1200W

Tabulka 3.3 Tabulka výsledných teplot

| čas (min) | P _{zátěž} (W) | T _{stack} (°C) | T _{povrch-min} (°C) | T _{povrch-max} (°C) | T _{povrch-prumer} (°C) | T _{vzduch} (°C) |
|--------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 0 | 22,3 | 19,6 | 20,5 | 20,1 | 21,6 |
| 5 | 0 | 24,8 | 22,0 | 22,9 | 22,5 | 21,8 |
| 10 | 100 | 29,1 | 22,5 | 24,0 | 23,3 | 22,3 |
| 15 | 200 | 34,1 | 26,8 | 29,6 | 28,3 | 23,6 |
| 20 | 300 | 39,3 | 30,2 | 34,3 | 32,3 | 24,8 |
| 25 | 400 | 44,6 | 33,5 | 38,8 | 36,3 | 26,1 |
| 30 | 500 | 50,6 | 40,0 | 44,7 | 42,3 | 27,2 |
| 35 | 600 | 55,5 | 44,0 | 50,2 | 47,0 | 28,1 |
| 40 | 700 | 60,6 | 47,6 | 55,1 | 50,6 | 28,7 |
| 45 | 800 | 65,6 | 49,6 | 59,1 | 53,9 | 29,8 |
| 50 | 900 | 64,7 | 53,2 | 63,4 | 57,9 | 31,0 |
| 55 | 1000 | 65,2 | 53,8 | 62,9 | 57,6 | 35,5 |
| 60 | 1100 | 66,0 | 52,3 | 63,8 | 57,7 | 35,4 |
| 65 | 1200 | 67,4 | 52,0 | 64,5 | 58,5 | 37,1 |

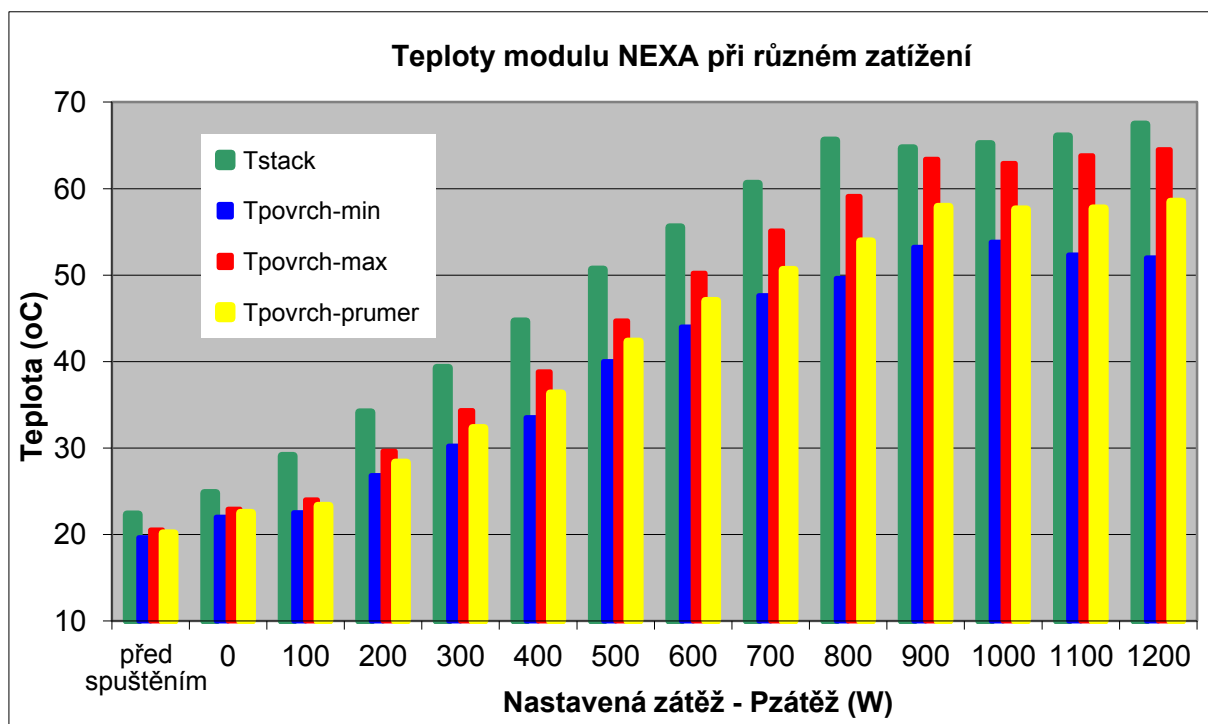
Modré pole v tabulce zobrazuje hodnoty před zapnutím stacku. Zelené pole zobrazuje stav, kdy stack běžel naprázdno a červené při plném zatížení.

Hodnoty $T_{\text{povrch-max}}$, $T_{\text{povrch-min}}$ a $T_{\text{povrch-průměr}}$ jsou hodnoty zjištěné termokamerou pouze v obdélníku Ar 1, který je vidět na všech předchozích snímcích. Je to z důvodu eliminace chyby tepelného odrazu. termokamery. Tento odraz lze dobře vidět na snímcích (Obrázek 3.7 a 3.8), vždy v horní polovině stacku jako tmavší místo.

$P_{\text{zátěž}}$ (W) je nastavená zátěž na DC elektronické zátěži

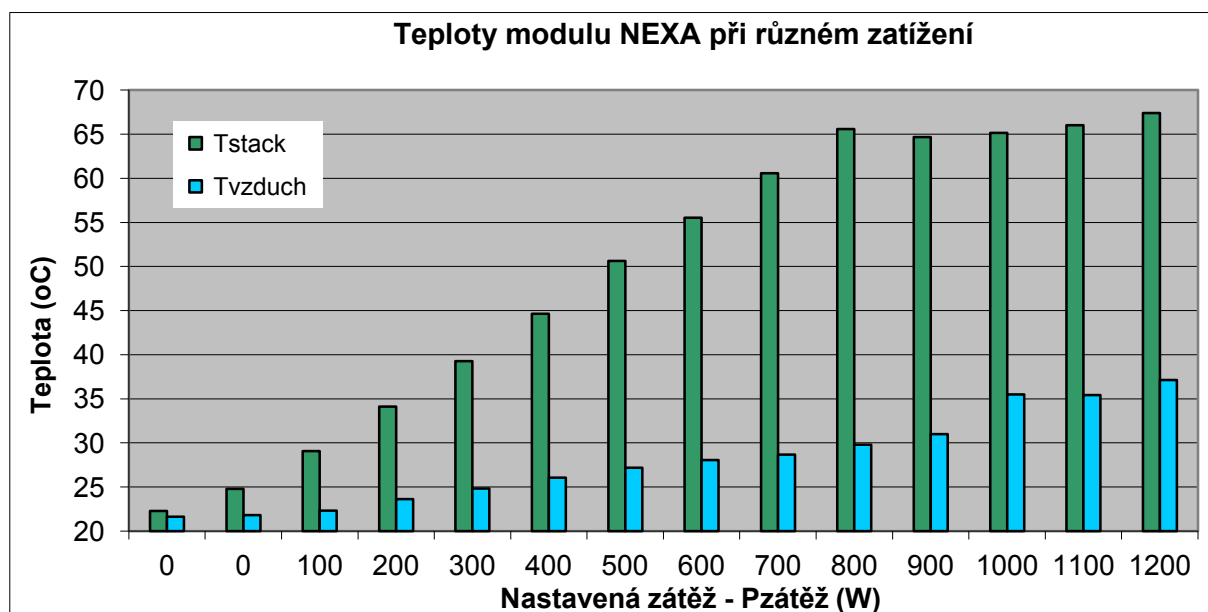
T_{vzduch} je teplota chladicího vzduchu na výstupu z modulu NEXA

Maximální přípustná teplota stacku, pro správnou funkčnost je 65°C. Tato hodnota je udržována pomocí nucené ventilace, kterou je stack vybaven. V závislosti na teplotě dochází k proměnlivé rychlosti otáček větráku. Při měření se větrák automaticky zapnul v prvním 5ti minutovém intervalu, při teplotě 24,4°C. Jeho otáčky však byly velmi malé. Se zvyšující se zátěží se zvedala také teplota stacku a tím došlo i ke zvyšování otáček větráku. Maximální hodnoty otáček dosáhl větrák při přepnutí zátěže z 800W na 900W. To teplota vzrostla nejvíce a větrák tak zvýšil své otáčky na maximum, aby nedošlo k výpadku modulu z důvodu přehřátí. Od tohoto okamžiku až po konec měření již větrák běžel naplno, což se projevilo také na hlučnosti.



Graf 3.5 Teploty modulu NEXA při různém zatížení

Na grafu 3.5 lze vidět teploty modulu NEXA před spuštěním a při zatížení od 0 – 1200W. Teploty mají stoupající charakter, neboť dochází k zahřívání modulu při zvyšování výkonu. Nejvyšší dvě teploty stacku jsou vidět při zatížení 1200W, což je maximální možný zátěž a při zatížení 800W. Jak již bylo zmíněno, v tomto okamžiku se větrák dostal do maximálních otáček a začal tak naplno chladit modul, aby nedošlo k jeho výpadku. Graf 3.6 znázorňuje zahřívání chladicího vzduchu na výstupu NEXA v závislosti na teplotě stacku. Maximální hodnota je asi 37°C.



Graf 3.6 Teploty modulu NEXA a výstupního vzduchu

4 Energetická bilance výroby vodíku a jeho následné spotřeby v palivových článcích

Na základě energetické bilance při výrobě vodíku a jeho následné spotřeby v palivových článcích byly vypočteny účinnosti obou zařízení vodíkové technologie, tj. elektrolyzéru Hogen GC600 a modulu palivových článků NEXA.

4.1 Energetická bilance výroby vodíku a určení účinnosti elektrolyzéru

Výpočet je proveden pro normální provozní podmínky a nastaveném maximálním výstupním tlaku vodíku 1379 kPa. Hodnoty dosazované do vzorců odpovídají tabulkám z podkapitoly 2.3.1 Elektrická energie spotřebovaná měřičem při zahřívání a tlakování byla 0,28 Wh, při samotné výrobě vodíku činila 1,28 Wh.

Ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku

$$E_{H2} = \frac{V_{H2}}{V_{molH2}} \cdot Q_t \cdot U_{ROV} = \frac{39,34}{22,414} \cdot 53,596 \cdot 1,23 = \underline{\underline{115,71 Wh}} \quad (4.1)$$

kde: E_{H2} ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku (Wh),

V_{H2} množství vyrobeného vodíku (litry),

Q_t velikost elektrického náboje potřebného pro výrobu 1 molu vodíku (A.h),

U_{ROV} rovnovážné napětí chemické reakce probíhající v elektrolyzéru (V),

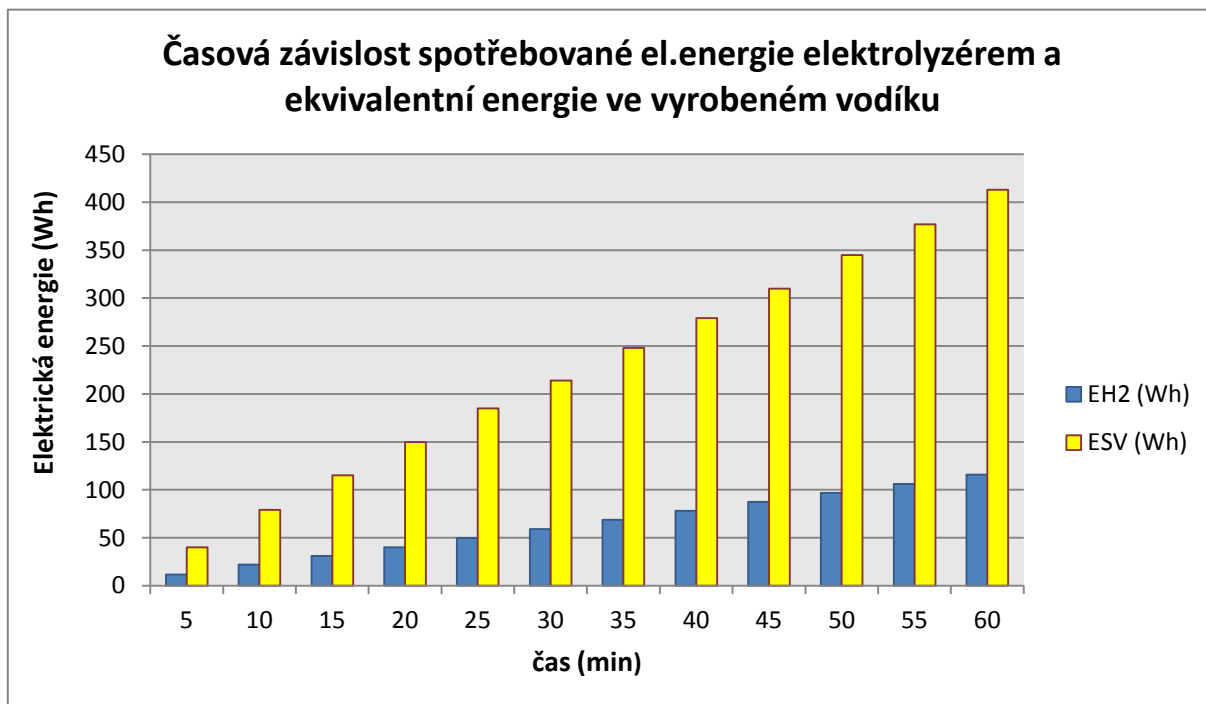
V_{molH2} objem 1 molu vodíku (litry).

El. energie spotřebovaná elektrolyzérem pro samotnou výrobu vodíku

$$E_{SV} = \underline{\underline{413 Wh}}$$

Tabulka 4.1 Naměřené hodnoty během výroby vodíku

| t (min) | V _{H2} (l) | E _{H2} (Wh) | E _{SV} (Wh) |
|---------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 3,98 | 11,7 | 40 |
| 10 | 7,44 | 21,9 | 79 |
| 15 | 10,51 | 30,9 | 115 |
| 20 | 13,64 | 40,1 | 150 |
| 25 | 16,87 | 49,6 | 185 |
| 30 | 20,1 | 59,1 | 214 |
| 35 | 23,34 | 68,6 | 248 |
| 40 | 26,52 | 78,0 | 279 |
| 45 | 29,75 | 87,5 | 310 |
| 50 | 32,88 | 96,7 | 345 |
| 55 | 36,11 | 106,2 | 377 |
| 60 | 39,34 | 115,6 | 413 |



Graf 4.1 Časová závislost el. energie spotřebované elektrolyzérem a množství ekvivalentní energie ve vyrobeném vodíku

Z grafu 4.1 jasně vyplývá, že množství spotřebované elektrické energie při výrobě vodíku je vyšší, než množství ekvivalentní energie obsažené ve vyrobeném vodíku, což také dokazují předchozí výpočty, kde ekvivalentní energie ve vyrobeném vodíku je 115,71 Wh, při tom elektrolyzář spotřebuje 413 Wh. Hodnoty pro ostatní intervaly jsou zobrazeny v tabulce 4.1.

Účinnost elektrolyzáru Hogen GC600 (bez zahřívání a tlakování)

$$\eta_{ELC} = \frac{E_{H_2}}{(E_{SV} - E_{MS})} = \frac{115,71}{(413 - 1,28)} = 0,2810 \quad \eta_{ELC(\%)} = \eta_{ELC} \cdot 100 = \underline{\underline{28,1 \%}} \quad (4.2)$$

kde: η_{ELC} účinnost elektrolyzáru (-) – bez zahřívání a tlakování,
 $\eta_{ELC(\%)}$ účinnost elektrolyzáru (%) – bez zahřívání a tlakování,
 E_{H_2} ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku (Wh),
 E_{SV} el. energie spotřebovaná elektrolyzérem pro samotnou výrobu vodíku (Wh),
 E_{MS} elektrická energie spotřebovaná měřičem spotřeby (Wh).

Účinnost elektrolyzáru Hogen GC600 (včetně zahřívání a tlakování)

$$\eta'_{ELC} = \frac{E_{H_2}}{(E_{SZ} + E_{ST} + E_{SV} - E_{MS})} = \frac{115,71}{(63 + 29 + 413 - 1,56)} = 0,2298 \quad (4.3)$$

$$\eta'_{ELC}(\%) = \eta'_{ELC} \cdot 100 = \underline{\underline{22,98\%}}$$

| | | |
|------|---------------|---|
| kde: | η'_{ELC} | účinnost elektrolyzáru (-) – včetně zahřívání a tlakování, |
| | η'_{ELC} | účinnost elektrolyzáru (%) – včetně zahřívání a tlakování, |
| | E_{H_2} | ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku (Wh), |
| | E_{SZ} | elektrická energie spotřebovaná elektrolyzérem na jeho zahřátí na provozní teplotu (Wh), |
| | E_{ST} | elektrická energie spotřebovaná elektrolyzérem na jeho natlakování na maximální tlak 1379 kPa (Wh), |
| | E_{SV} | elektrická energie spotřebovaná elektrolyzérem pro výrobu vodíku (Wh), |
| | E_{MS} | elektrická energie spotřebovaná měřičem spotřeby (Wh). |

Účinnost elektrolyzáru se rovná 28,1%. Pokud vezmeme v úvahu ještě proces zahřívání a tlakování elektrolyzáru klesá účinnost na 22,98%. Je to z důvodu spotřebování energie také při zahřívání a tlakování a ne jenom pouze při samotné výrobě vodíku.

4.2 Určení účinnosti elektrolyzáru pro různé teploty reakční vody a různé výstupní tlaky

Následující výpočty určují účinnosti procesu výroby vodíku při různých teplotách reakční vody a různých tlacích. Hodnoty dosazované do vzorců odpovídají hodnotám v tabulkách z podkapitoly 2.3.2. Účinnosti jsou počítány bez zahřívání a tlakování elektrolyzáru.

Teplota reakční vody 45 °C, výstupní tlak 1379 kPa

$$\eta_{ELC}(\%) = \frac{E_{H_2}}{(E_{SV} - E_{MS})} \cdot 100 = \frac{119,21}{(405 - 1,28)} \cdot 100 = \underline{\underline{29,53\%}} \quad (4.4)$$

Teplota reakční vody 5 °C, výstupní tlak 1379 kPa

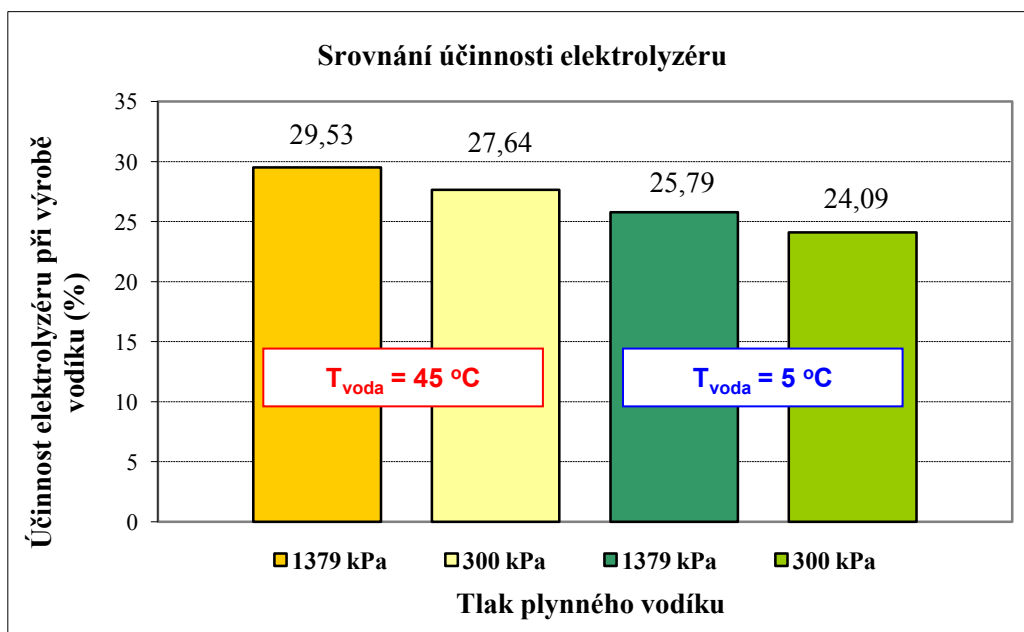
$$\eta_{ELC}(\%) = \frac{E_{H_2}}{(E_{SV} - E_{MS})} \cdot 100 = \frac{117,79}{(458 - 1,28)} \cdot 100 = \underline{\underline{25,79\%}} \quad (4.5)$$

Teplota reakční vody 45 °C, výstupní tlak 300 kPa

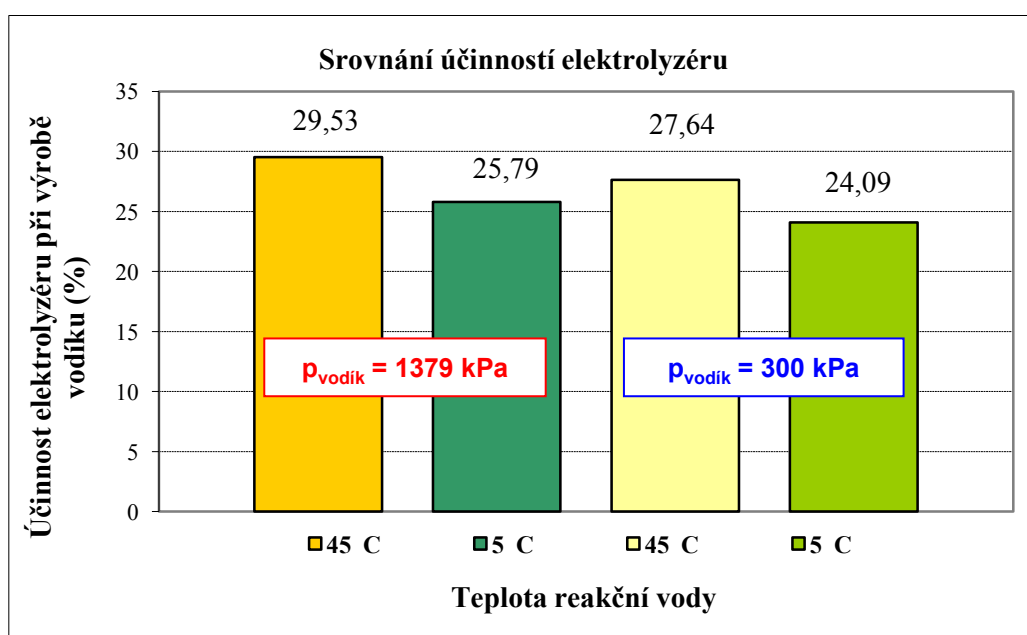
$$\eta_{ELC}(\%) = \frac{E_{H_2}}{(E_{SV} - E_{MS})} \cdot 100 = \frac{103,28}{(375 - 1,28)} \cdot 100 = \underline{\underline{27,63\%}} \quad (4.6)$$

Teplota reakční vody 5 °C, výstupní tlak 300 kPa

$$\eta_{ELC}(\%) = \frac{E_{H_2}}{(E_{SV} - E_{MS})} \cdot 100 = \frac{95,32}{(397 - 1,28)} \cdot 100 = \underline{\underline{24,09\%}} \quad (4.7)$$



Graf 4.2 Srovnání účinností elektrolyzáru v závislosti na tlaku



Graf 4.3 Srovnání účinností v závislosti na teplotě

Z grafů 4.2 a 4.3 vyplývá, že nejvyšší účinnost výroby vodíku byla při teplotě reakční vody 45 °C a výstupním tlaku 1379 kPa. Naopak nejnižší při teplotě reakční vody 5 °C výstupním tlaku 300 kPa.

4.3 Určení účinnosti výroby el. energie z vodíku v modulu palivových článků NEXA

Výpočet účinnosti je proveden pro režim plného zatížení modulu NEXA, tedy 1200W.

Ekvivalentní množství energie ve spotřebovaném vodíku:

$$E_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{molH_2}} \cdot Q_t \cdot U_{ROV} = \frac{124}{22,414} \cdot 53,596 \cdot 1,23 = \underline{\underline{364,7 Wh}} \quad (4.8)$$

kde: E_{H_2} ekvivalentní množství energie ve spotřebovaném vodíku (Wh),
 V_{H_2} množství spotřebovaného vodíku (litry),
 Q_t velikost elektrického náboje potřebného pro výrobu 1 molu vodíku (A.h),
 U_{ROV} rovnovážné napětí chemické reakce probíhající v palivovém článku (V),
 V_{molH_2} objem 1 molu vodíku (litry)

Elektrická energie vyrobená modulem palivových článků NEXA

$$E_{FC} = \underline{\underline{132,8 Wh}}$$

Účinnost modulu palivových článků NEXA (1200W)

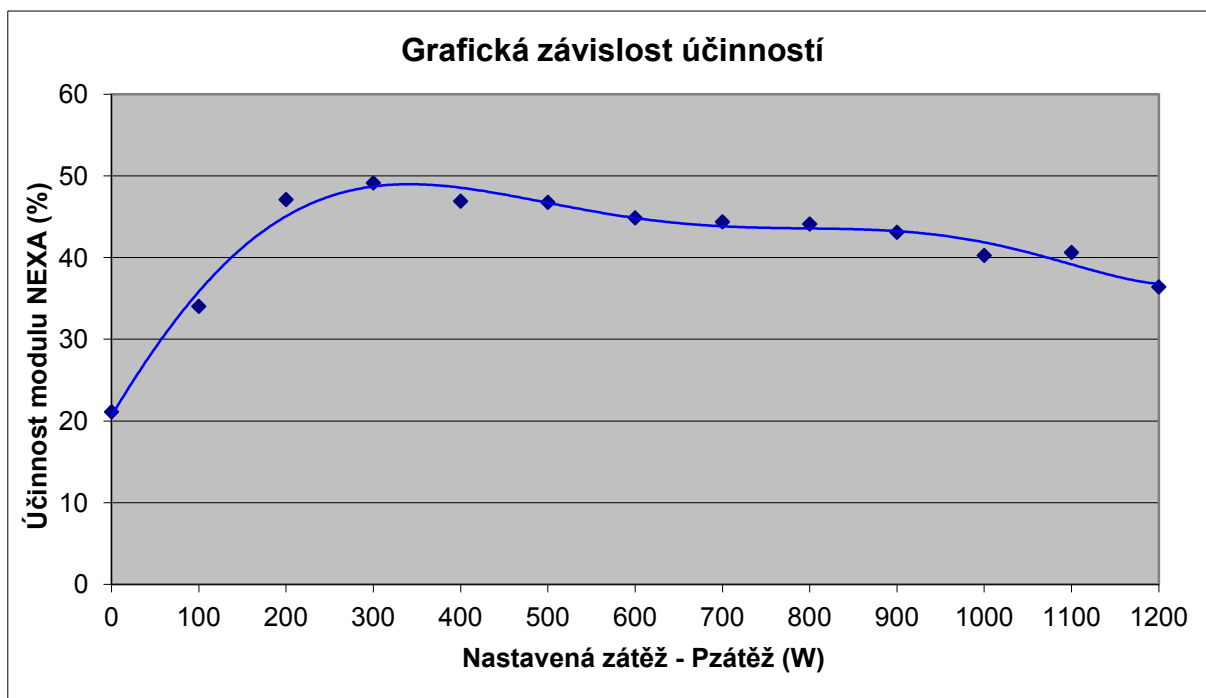
$$\eta_{FC} = \frac{E_{FC}}{E_{H_2}} = \frac{132,8}{364,7} = 0,3641 \quad \eta_{FC(\%)} = \eta_{FC} \cdot 100 = 36,41\% \quad (4.9)$$

kde: η_{FC} účinnost palivových článků NEXA (-)
 $\eta_{FC(\%)}$ účinnost palivových článků NEXA (%)
 E_{FC} elektrická energie vyrobená modulem palivových článků NEXA
 E_{H_2} ekvivalentní množství energie ve spotřebovaném vodíku (Wh)

Tabulka 4.2 Hodnoty modulu NEXA

| P _{zátěž} (W) | P _{stack} (W) | P _{vl.spotřeba} (W) | E _{FC} (Wh) | V _{H₂} (l) | E _{H₂} (Wh) | η _{FC} (%) |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 0 | 52,2 | 0 | 4,35 | 7 | 20,59 | 21,12 |
| 100 | 156,2 | 52,2 | 13,01 | 13 | 38,24 | 34,04 |
| 200 | 266,0 | 56,2 | 22,17 | 16 | 47,06 | 47,11 |
| 300 | 380,8 | 66,0 | 31,73 | 25 | 73,53 | 49,15 |
| 400 | 496,7 | 80,8 | 41,39 | 30 | 88,23 | 46,91 |
| 500 | 610,8 | 96,7 | 50,90 | 37 | 108,82 | 46,77 |
| 600 | 728,5 | 110,8 | 60,71 | 46 | 135,29 | 44,87 |
| 700 | 846,0 | 128,5 | 70,50 | 54 | 158,82 | 44,39 |
| 800 | 970,3 | 146,0 | 80,86 | 60 | 176,47 | 44,12 |
| 900 | 1095,4 | 170,3 | 91,28 | 72 | 211,76 | 43,11 |
| 1000 | 1250,8 | 195,4 | 104,23 | 88 | 258,82 | 40,27 |
| 1100 | 1462,8 | 250,8 | 121,90 | 102 | 300,00 | 40,63 |
| 1200 | 1593,6 | 362,8 | 132,80 | 124 | 364,70 | 36,41 |

Tabulka 4.2 zobrazuje nastavenou zátěž $P_{\text{zátěž}}$, výstupní výkon modulu P_{stack} , vlastní spotřebu modulu $P_{\text{vl.spotřeba}}$, elektrickou energii vyrobenou modulem E_{FC} , množství spotřebovaného vodíku V_{H_2} , ekvivalentní množství energie ve spotřebovaném vodíku E_{H_2} a výsledné účinnosti η_{FC} pro každou nastavenou zátěž.



Graf 4.4 Účinnosti modulu palivových článků NEXA

Maximální účinnosti při výrobě elektrické energie z vodíku (cca 50 %) dosahuje modul palivových článků NEXA při částečném zatížení (cca 300 W). Účinnost při vyšším, ale i nižším zatížení, než je uvedených 300 W, se snižuje. Ve druhém případě, kdy je pokles dramatičtější, je to dáno větším poměrem vlastní spotřeby modulu NEXA k množství spotřebovaného vodíku. Při maximálním zatížení (1200 W) vykazuje modul NEXA účinnost cca 37 % (viz. Graf 4.4).

Závěr

Vodíkové technologie byly ověřeny z praktického hlediska v laboratoři palivových článků VŠB – TU Ostrava. Na základě získaných hodnot byly stanoveny energetické bilance při výrobě vodíku a jeho následné spotřeby v palivových člancích. Pomocí těchto bilancí byly vypočteny účinnosti obou vodíkových technologií, tj. elektrolyzéru a modulu palivových článků.

Vodík, jako nejvíce rozšířený prvek ve vesmíru, se na Zemi vyskytuje pouze ve formě sloučenin. Nejčastější sloučeninou je voda (H_2O), která se dá využít při výrobě vodíku pomocí elektrolyzy přímo v místě spotřeby. Této možnosti bylo využito také v laboratoři. Vyráběný vodík o čistotě 99,9999% byl ukládán do tlakových lahví. Díky takto vysoké čistotě vodíku byla účinnost elektrolyzéru 28,1 %. Pokud bude brán v úvahu také proces zahřívání a tlakování klesne tato účinnost na cca 23 %, neboť část energie je zmařena při tomto procesu. Z hlediska energetické bilance je více energie spotřebováno, než je ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku, proto i účinnost vychází maximálně do 30-ti %. Součástí výroby vodíku bylo také experimentální měření založené na různých teplotách reakční vody a různých výstupních tlacích. Zde nejvíce záleželo na teplotě reakční vody. Při teplotách 45 °C byly účinnosti vyšší, než pouze při teplotách 5 °C. Absolutně nejvyšší účinnost 29,53 % byla pro variantu 45 °C a 1379 kPa. Naopak nejmenší účinnosti bylo dosaženo při 5 °C a 300 kPa.

Další důležitou součástí je palivový článek, který má funkci opačnou, než elektrolyzér. V laboratoři, k výrobě el. energie z energie chemické, která je pouze nositelem náboje, slouží modul palivových článků typu PEM. Na tomto modulu byla provedena základní měření, potřebná k vynesení statických charakteristik. Tato měření byla realizována již v minulosti a sloužila k ověření statických charakteristik. Z hlediska energetické bilance byla vyrobená el. energie modulem nižší, než spotřebovaná. Při maximálním zatížení dosahovala účinnost hranice 37 %, což je více než elektrolyzér.

Stěžejním bodem, na modulu palivových článků, však bylo termovizní měření, které bylo prováděno poprvé. Pomocí termokamery byly pořizovány snímky pro každou nastavenou zátěž, které byly dále vyhodnocovány. Snímky znázorňovaly teploty, jak uvnitř modulu tak i na jeho povrchu. Vše bylo prováděno z důvodu zjištění správné funkčnosti modulu. Funkčnost byla ověřena a článek pracoval správně, neboť na snímcích nebyla žádná studená místa, což by znamenalo např. ucpání některého z palivových článků a tím tak jeho nesprávnou funkčnost.

Vodík je považován za palivo budoucnosti, zejména v těchto akumulacích systémech. Již dnes se setkáváme s velkým rozšířením v různých oblastech průmyslu, např. v automobilovém. Již každá automobilka má navržen prototyp hybridního vozu a je jen otázkou kdy se tyto vozy dostanou do našich běžných životů. Výzkum vodíku a jeho spalování se bude ubírat stále kupředu, neboť je považován za obnovitelný zdroj energie ale jeho největší předností je ekologická spotřeba a nulové emise plynů jako u spalování fosilních paliv.

Použitá literatura:

- [1] Pidanič J., Starý K.: Vodík jako alternativní palivo; Univerzita Pardubice, 2001.
- [2] Palmová, I.; Schöngut, J.: *Perspektivy výroby a využití vodíku*, Chemické Listy 98, 205 – 210 (2004)
- [3] Tuček V., Dvořáková L., Hanzal J.: Vodík, Česká asociace technických plynů, Praha, 2004.
- [4] Somolová M., Dlouhý P.[online]: Výroba vodíku, [online], [cit 2013 04 12] Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/491-vyroba-vodiku>
- [5] Výroba vodíku parciální oxidací. Petroleum.cz, [online], [cit.2013-04-15], Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-44.aspx>
- [6] Krátký Š., Výroba a uskladnění vodíku – Bakalářská práce, VUT, Brno, 2012.
- [7] Doucek A.,: Výroba vodíku z biomasy, [online], [cit 2013-04-20], Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/434-vyroba-vodiku-z-biomasy>
- [8] Bičáková O.,: Možnosti výroby vodíku biologickými procesy [online], [cit 2013-04-28], Paliva 2, 2010. Dostupné z: http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29_moznosti_vyroby_vodiku_biologickymi_procesy.pdf
- [9] Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku [online], [cit 2013-04-30], Dostupné z: http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-ielektroniku-p6d/tec_tecnika.aspx?c=A080127_234744_tec_tecnika_vse
- [10] Doucek A., Janík L.,: Úvod do vodíkového hospodářství [online], Ústav jaderného výzkumu Řež. [cit] 2013-05-1, Dostupné z: <<http://www.pro-energy.cz/clanky11/4.pdf>>
- [11] Reichl J., Všeticka M.,: Encyklopedie fyziky, Faradayovy zákony elektrolýzy [online], [cit 2013-05-3], Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy#>
- [12] Sokanský K.,: Palivové články v energetice, Ostrava, 2007.

[13] Sokanský K., Minařík D.,: Provozní charakteristiky palivového článku typu PEM a jeho laboratorní připojení do sítě. Sborník konferencí HT - FCA 2008. 2008

[14] Porš Z.:Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s. Divize jaderné bezpečnosti a energetiky, Palivové články, 2002

[15] Nexa™ Power Module User's Manual

Seznam tabulek

| | | |
|--------------------|---|----|
| <i>Tabulka 1.1</i> | <i>Obecné vlastnosti vodíku</i> | 3 |
| <i>Tabulka 1.2</i> | <i>Atomové vlastnosti vodíku</i> | 3 |
| <i>Tabulka 1.3</i> | <i>Fyzikální vlastnosti vodíku</i> | 4 |
| <i>Tabulka 1.4</i> | <i>Další vlastnosti vodíku</i> | 4 |
| <i>Tabulka 1.5</i> | <i>Izotopy vodíku</i> | 6 |
| <i>Tabulka 2.1</i> | <i>Zahřívání elektrolyzéru</i> | 21 |
| <i>Tabulka 2.2</i> | <i>Tlakování elektrolyzéru</i> | 21 |
| <i>Tabulka 2.3</i> | <i>Zahřívání + tlakování elektrolyzéru</i> | 22 |
| <i>Tabulka 2.4</i> | <i>Výroba vodíku elektrolýzou vody</i> | 23 |
| <i>Tabulka 2.5</i> | <i>Naměřené hodnoty pro teplotu 45 °C a tlak 1379 kPa</i> | 25 |
| <i>Tabulka 2.6</i> | <i>Naměřené hodnoty pro teplotu 5 °C a tlak 1379 kPa</i> | 25 |
| <i>Tabulka 2.7</i> | <i>Naměřené hodnoty pro teplotu 45 °C a tlak 300 kPa</i> | 26 |
| <i>Tabulka 2.8</i> | <i>Naměřené hodnoty pro teplotu 5 °C a tlak 300 kPa</i> | 26 |
| <i>Tabulka 3.1</i> | <i>Naměřené hodnoty modul NEXA</i> | 35 |
| <i>Tabulka 3.2</i> | <i>Vlastní spotřeba modulu NEXA</i> | 37 |
| <i>Tabulka 3.3</i> | <i>Tabulka výsledných teplot</i> | 40 |
| <i>Tabulka 4.1</i> | <i>Naměřené hodnoty během výroby vodíku</i> | 42 |
| <i>Tabulka 4.2</i> | <i>Hodnoty modulu NEXA</i> | 46 |

Seznam obrázků

| | |
|---|-----------|
| <i>Obrázek 1.1 Metody výroby vodíku</i> | <i>6</i> |
| <i>Obrázek 1.2 Zjednodušené schéma parního reformingu plynu</i> | <i>7</i> |
| <i>Obrázek 1.3 Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů (1 - generátor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - pračka)</i> | <i>9</i> |
| <i>Obrázek 1.4 Schéma bioprodukce vodíku pomocí dvoustupňové fermentace</i> | <i>11</i> |
| <i>Obrázek 1.5 Ukázka vodíkové elektrárny (Itálie - Fusina).....</i> | <i>14</i> |
| <i>Obrázek 2.1 Membránový elektrolyzér.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Obrázek 2.2 Buňka elektrolyzéru.....</i> | <i>16</i> |
| <i>Obrázek 2.3 Laboratoř palivových článků</i> | <i>18</i> |
| <i>Obrázek 3.1 Princip palivového článku typu PEM</i> | <i>32</i> |
| <i>Obrázek 3.2 Blokové schéma výroby vodíku na modulu NEXA</i> | <i>33</i> |
| <i>Obrázek 3.3 Software Nexa OEM.....</i> | <i>34</i> |
| <i>Obrázek 3.4 Termokamera ThermoCAM E series.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Obrázek 3.5 Snímek z termokamery před zahájením měření.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Obrázek 3.6 Snímek z termokamery při běhu na prázdko</i> | <i>39</i> |
| <i>Obrázek 3.7 Snímek z termokamery při zatížení 600W</i> | <i>39</i> |
| <i>Obrázek 3.8 Snímek z termokamery při zatížení 1200W</i> | <i>39</i> |

Seznam grafů

| | |
|--|----|
| <i>Graf 2.1 Časová závislost el. energie elektrolyzáru</i> | 22 |
| <i>Graf 2.2 Závislost spotřeby el. energie na množství vyrobeného vodíku</i> | 23 |
| <i>Graf 2.3 Časová závislost teploty reakční vody</i> | 24 |
| <i>Graf 2.4 Časová závislost spotřeby el. energie elektrolyzérem</i> | 27 |
| <i>Graf 2.5 Časová závislost množství vyrobeného vodíku</i> | 27 |
| <i>Graf 2.6 Časová závislost ekvivalentního množství energie ve vodíku</i> | 28 |
| <i>Graf 3.1 Časová závislost výkonu a množství spotřebovaného vodíku</i> | 35 |
| <i>Graf 3.2 V - A charakteristika modulu NEXA</i> | 36 |
| <i>Graf 3.3 Zatěžovací charakteristika</i> | 36 |
| <i>Graf 3.4 Vlastní spotřeba modulu NEXA</i> | 37 |
| <i>Graf 4.1 Časová závislost el. energie spotřebované elektrolyzérem a množství ekvivalentní energie ve vyrobeném vodíku</i> | 43 |
| <i>Graf 4.2 Srovnání účinností elektrolyzáru v závislosti na tlaku</i> | 45 |
| <i>Graf 4.3 Srovnání účinností v závislosti na teplotě</i> | 45 |
| <i>Graf 4.4 Účinnosti modulu palivových článků NEXA</i> | 47 |